

24

25

140, 329 6

Изъ Юрьевского Фармакологическаго Института  
проф. С. I. Чирвинскаго.

**Къ вопросу**  
**о химическомъ составѣ и фармаколо-**  
**гическомъ дѣйствии цвѣтовъ пижмы,**  
**(Tanacet. vulg.) и эфирнаго масла, полу-**  
**чаемаго изъ нихъ.**

**ДИССЕРТАЦІЯ**

НА СТЕПЕНЬ

**МАГИСТРА ФАРМАЦІИ**

**ЯНИСА НЕЕДРЫ.**

Тема работы: Диссертация  
на магистрскую

45

ОППОНЕНТЫ:

Проф. Д-ръ Н. А. Савельевъ. Проф. Д-ръ С. М. Васильевъ.  
Проф. Д-ръ С. I. Чирвинскій.

---

**Юрьевъ.**

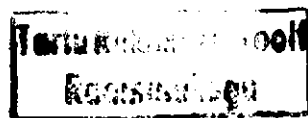
Печатано въ типографіи К. Маттисена.

1900.

Печатано съ разрѣшеніи Медицинскаго факультета  
ИМПЕРАТОРСКАГО Юрьевскаго Университета.

Юрьевъ, 10 мая 1900 г.  
№ 614.

Деканъ В. Курчинскій.



Посвящаю

своимъ родителямъ.



Покидая здѣшній Университетъ, считаю пріятнымъ долгомъ выразить всѣмъ своимъ академическимъ учителямъ сердечную благодарность. Но такъ какъ моя работа произведена въ фармакологическомъ Институтѣ Императорскаго Юрьевскаго Университета, то я считаю своимъ нравственнымъ долгомъ выразить особую благодарность директору этого института — глубокоуважаемому профессору Станиславу Іосифовичу Чирвинскому — какъ за предложенную тему, общее руководство и содѣйствіе, такъ и за тотъ интересъ, который онъ постоянно оказывалъ къ моей работѣ.

Штатнаго ассистента Фармакологическаго Института — глубокоуважаемаго Магнуса Богдановича Блауберга — я обязанъ сердечно поблагодарить не только за обученіе методикѣ, но и за постоянное руководство словомъ и дѣломъ какъ при выполненіи экспериментальной части этой работы, такъ и при составленіи ея.

Глубокоуважаемаго Георгія Петровича Свирскаго я также благодарю за его содѣйствіе при выполненіи физиологическихъ опытовъ. Вообще же я сердечно благодарю всѣхъ тѣхъ, которые такъ или иначе содѣйствовали моей работѣ.

\* \* \*

Представляя надлежавшій посильный трудъ на благосклонное разсмотрѣніе Медицинскаго Факультета Императорскаго Юрьевскаго Университета, я хорошо знаю, что въ немъ, — какъ и въ каждой первой научной работѣ — есть пробѣлы, но надѣюсь на снисходительное отношеніе потому, что въ добромъ желаніи съ моей стороны недостатка не было.



### Литературный очеркъ.

Красивый видъ, горькій вкусъ и сильный запахъ цвѣтовъ пижмы не могли не обратить на себя вниманія народа, среди котораго они пользуются большою популярностью, какъ надежное глистогонное средство.

Пижма растетъ обыкновенно въблизи жилыхъ помѣщеній. Она распространена по всей Россіи и можетъ быть добыта въ большихъ количествахъ.

Я предпринялъ изслѣдованіе цвѣтовъ пижмы, растущей въ Россіи. Для этой цѣли я приобрѣлъ чрезъ торговый домъ Штоль и Шмидтъ въ С.-Петербургѣ достаточное количество цвѣтовъ пижмы, собранныхъ въ Орловской губерніи. Но, прежде чѣмъ перейти къ сообщенію добытыхъ мною результатовъ, я считаю нужнымъ познакомить читателя съ тѣми данными, которыя приведены въ спеціальной литературѣ.

Гомоль <sup>1)</sup> описываетъ методъ выдѣленія горькаго вещества изъ цвѣтовъ пижмы, которое онъ называетъ „танацетиномъ“. При добываніи танацетина поступаютъ по способу Гомола слѣдующимъ образомъ.

Цвѣты смачиваютъ холодной водой въ продолженіе 12 часовъ и подвергаютъ перегонкѣ съ водяными парами, для удаленія эфирнаго масла. Водный экстрактъ обработанный свинцовымъ уксусомъ, освобождаютъ отъ известнаго щавелевокислымъ аммоніемъ и отъ магнія — фосфорно-



кислымъ натріемъ и амміакомъ. Затѣмъ прибавляютъ къ свѣтложелтой горькой жидкости растворъ танина до тѣхъ поръ, пока не прекратится выдѣленіе осадка. Хорошо промытый, но еще сырой осадокъ растирается съ мелкой окисью свинца и высушивается при умеренной температурѣ. Высушенную и превращенную въ мелкій порошокъ массу кипятятъ съ алкоголемъ. Полученный экстрактъ, по удаленіи всего алкоголя, обрабатываютъ еще кипящимъ эфиромъ; по удаленіи же послѣдняго экстрактъ оставляютъ въ покое въ продолженіе сутокъ для выдѣленія кристалловъ. Полученные желтоватыя кристаллы обладаютъ горькимъ вкусомъ.

Почти 35 лѣтъ позже работалъ Оскаръ Лепигъ подъ руководствомъ проф. Драгендорфа по способу Гомола. Результатъ его относительно приготовленія тапачетина совпадаетъ отчасти съ результатомъ Гомола. Но Лепигъ указываетъ на то, что желтый цвѣтъ и горькій вкусъ кристалловъ зависятъ исключительно отъ приравненной къ нимъ аморфной массы. По удаленіи же этой массы эфиромъ, кристаллы становятся бѣлыми и теряютъ горькій вкусъ. При качественномъ изслѣдованіи они оказались смѣсью солей растительныхъ кислотъ: особенно виннокислый натръ, а также слѣды калия и хлора.

Родеръ<sup>2)</sup> выдѣлилъ изъ сѣмянъ низмы желтоокрашенные столбчатые кристаллы горькаго вкуса, легко растворимые въ эфирѣ и алкогольѣ, но трудно въ водѣ. Онъ полагаетъ, что эти кристаллы тождественны съ саитониномъ. Добываніе ихъ сводится, главнымъ образомъ, къ приготовленію спиртнаго экстракта изъ сѣмянъ низмы и извлеченію изъ него кристалловъ эфиромъ. Послѣдніе очищаются затѣмъ перекристаллизацией изъ эфира.

Пенсиръ<sup>3)</sup>. Изъ его работы мы приводимъ слѣдующія выдержки:

„При перегонкѣ свѣжихъ цвѣтовъ съ водою получается сильно-пахучая жидкость, на поверхности которой плаваетъ

слои желтого масла, имѣющаго запахъ растенія. Въ ретортѣ же остается темнокелтая жидкость горькаго вкуса и кислой реакціи. Жидкость подвергается извѣстной обработкѣ съ цѣлію отдѣлать щелочныя начала отъ кислыхъ, послѣ чего оказывается, что первыя представляютъ желтое, липкое, весьма горькое вещество; другія же, т. е. кислыя — имѣютъ слѣдующіе признаки: эта кислота осаждается изъ раствора солями извести, барія, свинца, серебра, цинка и ртути. Осадки не растворяются въ азотной кислотѣ. Мѣднымъ купоросомъ она осаждается только отчасти, уксуснокислой же мѣдью — вполне. Соли калия и натра кристаллизуются въ весьма мелкихъ призматическихъ кристаллахъ. Такъ какъ упомянутая кислота не показываетъ признаковъ, присущихъ главнымъ растительнымъ кислотамъ, то Пеширъ полагаетъ, что она свойственна только шикмѣ, а потому заслуживаетъ названія „танцетовой кислоты“.

О качественномъ изслѣдованіи Пешира приводимъ дословно слѣдующее:

„При обработкѣ свѣжыхъ цвѣтовъ поочередно: эфиромъ, алкоголемъ и водой, первый — окрашивался въ желтый цвѣтъ и одна унція цвѣтовъ давала  $\frac{1}{2}$  5 водной желтой жидкости. Послѣ полного удаленія эфира, изъ этого густого воднаго продукта выдѣлялось жирное вещество, имѣющее плотность воска. Водная жидкость, выпаренная до густоты меда, давала желтый, весьма горькій продуктъ, состоящій изъ камедообразнаго, красящаго и экстрактивнаго веществъ, не вполне растворимыхъ въ спиртѣ.

Алкоголь 40° извлекалъ изъ остатка цвѣтовъ смѣсь горькой смолы, жирнаго вещества и хлорофила. Изъ этой вытяжки выдѣлялось, вслѣдствіе нерастворимости въ 34° спиртѣ, — жирное, густоватое, весьма горькое масло золотистаго цвѣта.

Кипящая вода, наконецъ, извлекала изъ остатка цвѣтовъ желтый камедный продуктъ.

Свѣжія листья дали при перегонкѣ съ водой жидкость

пріятнаго запаха, на поверхности которой плавали тонкій слой летучаго масла. Отваръ имѣлъ горькій, соответствующій растенію, вкусъ, окрашивалъ лакмусовую бумагу и осаждалъ соли свинца и барія. Соли желѣза окрашивались въ зеленый цвѣтъ, и отъ раствора желатины происходило легкое свертываніе.

Продукты, полученные изъ сухихъ листьевъ, при послѣдовательномъ извлеченіи — эфиромъ, алкоголемъ и водой, обладали слѣдующими свойствами.

Первый, добытый эфиромъ, продуктъ имѣлъ темнозеленый цвѣтъ, плотность воска и запахъ растенія. При растапливаніи выдѣлялся сильный запахъ растенія, а послѣ охлажденія оставалось жирное липкое вещество, которое оказалось по своему химическому составу смѣсью жирнаго масла со смолой. Нѣкоторая часть этого, извлеченнаго эфиромъ, продукта растворялась въ 40° алкоголь. Растворъ, по разбавленіи водой, мутнѣлъ и, будучи нагрѣтымъ, снова становился прозрачнымъ, причемъ поверхность покрывалась жирнымъ масломъ и хлорофилломъ. Послѣ выпариванія оставалось весьма горькое, смолистое вещество въ количествѣ четырехъ гранъ на унцію сухихъ листьевъ. Нерастворимое же въ алкоголь бѣлое вещество имѣло консистенцію воска. Точка плаванія его приблизительно  $+35^{\circ}$ . При сжиганіи оно не распространяло никакого рѣзкаго запаха, легко растворялось въ скипидарѣ, подобно стеаринамъ въ щелочахъ.

Продуктъ, добытый алкоголемъ изъ остатка цвѣтовъ, отличался отъ эфирнаго только тѣмъ, что отсутствовало стеариноподобное вещество, такъ что, при совершенномъ извлеченіи листьевъ эфиромъ, авторъ находитъ обработку спиртомъ излишнею.

Наконецъ, листья обрабатывались кипящею водою, причемъ послѣдняя окрашивалась въ бурый цвѣтъ и, по выпариваніи ея, оставался камедообразный продуктъ безъ всякаго вкуса и запаха.

Изъ изложеннаго видно, что главныя вещества, свой-

ственные листьямъ и цвѣтамъ пижмы, суть слѣдующія: эфирное масло, жирное масло, смола; вещество, похожее на смѣсь воска и стеарина; хлорофилъ, камедь, желтыя, красящія и экстрактивныя вещества“.

Оскаръ Лепингъ<sup>4)</sup> передаетъ краткій результатъ своего изслѣдованія:

„Какъ въ цвѣтахъ, такъ и въ листьяхъ я могъ доказать, какъ главнѣйшія составныя части: танацетинъ, дубильное вещество, слѣды; галлусовой кислоты, эфирное масло, растительный жиръ, восковое вещество, слизь, бѣлковые вещества, вишюкаменную, лимонную, яблочную и щавелевую кислоты, лѣвовращающій сахаръ, смолу, метарабиновую кислоту, парабинное вещество, древесную камедь Томсона и пр.“

Кромѣ качественного, произведенъ былъ также и количественный анализъ. Добрую половину этого реферата составляетъ критическая оцѣнка работъ другихъ авторовъ по сему вопросу. Въ своей работѣ Лепингъ, напримѣръ, оспариваетъ кристаллическое строеніе танацетина Гомола и утверждаетъ, что танацетинъ, приготовленный по методу Гомола, представляетъ аморфную массу.

При провѣркѣ метода, примѣненнаго Родеромъ, онъ тоже не получилъ кристаллическаго танацетина. Изъ алкогольнаго экстракта сѣмянъ пижмы авторъ сначала отдѣляетъ часть, растворимую въ эфирѣ, отъ нерастворимой въ немъ; затѣмъ, по удаленіи изъ первой эфира, онъ отдѣльно растворяетъ каждую часть въ алкогольъ и осаждастъ алкогольнымъ же растворомъ свинцоваго сахара. При разложеніи осадковъ сѣрнистымъ водородомъ въ обоихъ случаяхъ получаютъ только слѣды нѣкотораго желтаго вещества безъ горькаго вкуса. Жидкости, по осажденіи свинцомъ, смѣшиваются по способу Гомола съ растворомъ танина; осадокъ собирается и растирается съ окисью свинца. Обработанную такимъ образомъ массу авторъ, въ надеждѣ

выдѣлить горькое вещество, обрабатывать кипящимъ алко-  
големъ и, разумѣется, ничего не выдѣлится.

Далѣе, напрасно Лепи гъ ищетъ танацетовой кислоты,  
найденной Пеширомъ. Не выполнѣ яснаго реферата Пешира  
Лепи гъ совсѣмъ не понимаетъ. Онъ полагаетъ, что  
Пеширъ отдѣляетъ кислоты начала отъ щелочныхъ —  
свинцовымъ сахаромъ, фактъ, который и мнѣ кажется вѣ-  
роятнымъ. Пеширъ говоритъ даже, что щелочныя начала  
представляютъ желтое, липкое вещество непріятнаго вкуса.  
Ясное по моему дѣло, что рѣчь идетъ о водномъ экстрактѣ,  
обработанномъ свинцовымъ сахаромъ: Лепи гъ же ищетъ  
эту массу въ свинцовомъ осадкѣ, гдѣ ея, разумѣется, нѣтъ.

Въ своемъ собственномъ изслѣдованіи Лепи гъ до-  
казываетъ яблочную кислоту свинцовымъ сахаромъ въ при-  
сутствіи хлористой извести, каковое доказательство пред-  
ставляется весьма сомнительнымъ.

Способъ для приготовленія танацетина Гомола кажется  
Лешпу сложнымъ и количество получаемого танацетина  
слишкомъ малымъ. Онъ поступаетъ по собственному ме-  
тоду и получаетъ вдвое больше танацетина, именно: 2,193  
изъ 10 % цвѣтовъ. Для добыванія танацетина авторъ извле-  
каетъ цвѣты водой, сгущаетъ экстрактъ на водяной банѣ, смѣ-  
шиваетъ съ двойнымъ объемомъ абсолютнаго алкоголя и оста-  
вляетъ смѣсь на трое сутокъ въ покоѣ. Потомъ онъ от-  
фильтровываетъ отъ осадка, отгоняетъ алкоголь и сгущаетъ  
растворъ до густоты сиропа. Этотъ экстрактъ кипятитъ онъ  
съ эфиромъ, чтобы удалить растворимыя въ эфирѣ части,  
такъ какъ горькое вещество въ эфирѣ не растворяется.  
Затѣмъ, экстрактъ кипятится съ абсолютнымъ алкоголемъ;  
вытяжка выпаривается; остатокъ снова растворяется въ ал-  
коголѣ и обрабатывается животнымъ углемъ, потомъ эфи-  
ромъ, и затѣмъ петролеинымъ эфиромъ. Лепи гъ опредѣ-  
ляетъ элементарный составъ этого танацетина и выражаетъ  
формулой:  $C_{11}H_{16}O_4$ .

Элементарный составъ танацетина, добытаго по способу

Гомола, таковъ же. Сходство обоихъ препаратовъ, Гомола и Лепига, пополняется еще общими реакціями; поэтому, Лепигъ полагаетъ, что они тождественны.

Дубильное вещество шикмы Лепигъ получаетъ при помощи фракціоннаго осажденія воднаго экстракта цвѣтовъ свинцовымъ сахаромъ и послѣдующимъ разложеніемъ желтаго осадка сѣрнистымъ водородомъ. Эта кислота представляетъ бурый аморфный порошокъ, водный растворъ котораго слабо-кислой реакціи и вязкаго вкуса. Въ алкоголь и эфиръ она не растворяется. При совместномъ присутствіи солей закиси и окиси желѣза образуется зеленый осадокъ; соль окиси желѣза даетъ сначала зеленое, потомъ бурузеленое окрашиваніе; закисная же соль желѣза даетъ неизмѣняющееся зеленое окрашиваніе. При кипяченіи съ разведенными кислотами она расщепляется на сахаръ и катехинъ.

Элементарный анализъ Лепига для дубильнаго вещества представляется формулой  $C_{23}H_{29}O_{31}$ .

Относительно количественнаго опредѣленія эфирнаго масла въ листьяхъ и цвѣтахъ шикмы могу сказать, что по способу Оссе всегда получаются количества больше дѣйствительнаго. Способъ этотъ заключается въ томъ, что цвѣты и листья извлекаются до полного истощенія петролейнымъ эфиромъ, который затѣмъ удаляютъ испареніемъ при обыкновенной  $t^0$ . Полученный экстрактъ взвѣшиваютъ, затѣмъ высушиваютъ при  $110^0$  С., снова взвѣшиваютъ и изъ разности опредѣляютъ вѣсъ эфирнаго масла. Надо замѣтить, что петролейный эфиръ при обыкновенной температурѣ весьма трудно удаляется изъ растительнаго жира, и вслѣдствіе того разность въ вѣсѣ до и послѣ высушиванія, понятно, будетъ больше, чѣмъ есть масла въ дѣйствительности. Я неоднократно имѣлъ случаи убѣдиться въ этомъ, изслѣдуя жиръ шикмы, извлеченный петролейнымъ эфиромъ.

Изъ приведенныхъ мною работъ я не могъ, конечно,

составить себѣ, хоть сколько-нибудь удовлетворительнаго представленія о методахъ изслѣдованіи интересующаго меня растенія. Вездѣ навязывались — шаблонность рѣшенія вопроса и односторонность примѣненія методовъ.

Иначе представляется мнѣ работа Бруйланта надъ эфирнымъ масломъ пиякмы.

Рефератъ Бруйланта<sup>5)</sup> отъ 11 марта 1878 г. „Эфирное масло пиякмы уже послужило предметомъ изслѣдованія Либигу, Целлеру, Персоцу и Фолу. Оба первые изслѣдовали его физическія свойства. Персоцъ установилъ, что при дѣйствіи смѣси двухромовокислаго калия и сѣрной кислоты образуется камфора; Фоль<sup>6)</sup> подтвердилъ этотъ фактъ.

Эфирное масло пиякмы представляетъ желтоватую жидкость, которая, при соответствующемъ дѣйствіи воздуха и свѣта, бурбѣтъ. Сильный запахъ его напоминаетъ собою запахъ камфоры.

Удѣльный вѣсъ при  $+15^{\circ}$  С. — 0,923; при  $192^{\circ}$  оно начинаетъ кипѣть и перегоняется болѣею частью между  $194^{\circ}$  и  $207^{\circ}$ . Потомъ температура постепенно повышается до  $270^{\circ}$  и  $280^{\circ}$ . Въ ретортѣ остается смолистая масса около десятой части взятаго масла. Несмотря на то, что авторъ производилъ нѣсколько фракціонныхъ перегонокъ, ему, однако, не удалось выдѣлить ни одного тѣла съ постоянной точкой кипѣнія.

Если эфирное масло пиякмы смѣшать съ равнымъ объемомъ насыщеннаго раствора двухсѣрнистокислаго натра —  $\text{NaHSO}_3$  — и къ смѣси прибавить два объема алкоголя, то одна часть жидкости растворяется, другая же плавасть въ видѣ масляныхъ капель на поверхности, хотя бы жидкость и была предварительно взбалтываема. Скоро затѣмъ замѣчается образованіе кристалловъ въ жидкости. Капли какъ бы свертываются и падаютъ на дно сосуда въ видѣ чешуйчатыхъ кристалловъ.

По исчезновеніи послѣднихъ капель, кристаллы соби-

раются и къ процѣженной алкогольной жидкости прибавляется два объема эфира.

На мѣстѣ соприкосновенія обѣихъ жидкостей образуются кристаллы, выдѣленные изъ алкогольнаго раствора эфиромъ. Кристаллическую массу промываютъ сперва эфиромъ, содержащимъ алкоголь, потомъ чистымъ — чтобы удалить несвязанную часть эфирнаго масла, и высушиваютъ при  $25^{\circ}$ — $30^{\circ}$ . Если употребленъ былъ свѣжій растворъ двусѣрнисто-кислаго натра и обработка произведена въ закрытой посудѣ, то кристаллы получаются почти чистыми. Количественное опредѣленіе показало, что они содержатъ 9,20% натрія. Формула  $C_{10}H_{16}NaSO_3$  требуетъ 8,94% Na.

Это соединеніе, которое мы будемъ называть сѣрнисто-кислымъ тонацетиль-натромъ, представляется собою чешуйки съ перламутровымъ блескомъ. Онѣ растворяются въ разведенномъ спиртѣ; но чрезъ нѣкоторое время жидкость мутнѣетъ, причемъ происходитъ расщепленіе на сѣрнисто-кислый натръ и органическій продуктъ. Если кристаллы нагревать на платиновой пластинкѣ, то они, сгорая, оставляютъ смѣсь сѣрнисто и сѣрно-кислаго натра. Будучи смѣшанными съ разведенными щелочами или кислотами, они при нагреваніи разлагаются. Эту реакцію употребляютъ для выдѣленія присоединеннаго масла.

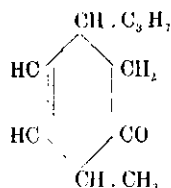
Кристаллы были нагрѣты съ разведеннымъ растворомъ углекислаго натра; затѣмъ, органическое соединеніе перегонялось съ водяными парами. Масляный продуктъ, плавающий на поверхности воды спливался и высушивался надъ хлористымъ кальціемъ. Добытое тѣло жидко, свѣтло и во всѣхъ отношеніяхъ растворимо въ спиртѣ и эфирѣ. Запахъ слабо напоминаетъ само растеніе. Оно остается жидкимъ до  $-15^{\circ}$ ; уд. вѣсъ при  $+4^{\circ}$  равняется 0,918; точка кипѣнія  $195^{\circ}$  до  $196^{\circ}$ . Сжиганіе дало числа, соотвѣтствующія формулѣ:  $C_{10}H_{16}O$ . Плотность паровъ найдена въ 5,07 и вычислена въ 5,25. Слѣдовательно, этому тѣлу должно придать формулу:  $C_{10}H_{16}O$ , т. е. оно является изомернымъ лавровой камфорѣ.



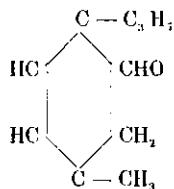
Подъ дѣйствіемъ водорода *in statu nascenti* получается танацетилгидроурь-алкоголь, формула котораго  $C_{10}H_{18}O$ . При нагреваніи съ ангидридомъ фосфорной кислоты или двухлористымъ оловомъ, или іодомъ, получается цимолъ.

При дѣйствіи пятихлористаго фосфора образуется двухлор-танацетенъ.  $C_{10}H_{14}Cl_2$  и однохлортанацетенъ  $C_{10}H_{15}Cl$ . Нагрѣвая нѣкоторое время танацетилгидроурь съ амміачнымъ растворомъ азотнокислаго серебра, получаютъ зеркало собственное алдегидамъ. При окисленіи хромовой кислотой получается смѣсь уксусной и пропіоновой-кислоты; азотная кислота превращаетъ его въ камфорную кислоту. Большинство этихъ химическихъ свойствъ, какъ видно, вполне соотвѣтствуютъ свойствамъ лавровой камфоры. Танацетилгидроурь отличается, однакожъ, тѣмъ, что онъ способенъ прямо соединяться съ водородомъ и двухлористокислымъ натромъ и, кромѣ того, даетъ алдегидамъ-свойственное зеркало (отъ амміачнаго раствора азотнокислаго серебра).

Если обыкновенная камфора есть кетонъ и имѣетъ формулу:



то танацетилгидроурь должно разсматривать какъ алдегидъ, и его конституція, по всей вѣроятности, будетъ слѣдующая:



Составная часть эфирного масла, не соединяющаяся съ двусѣрнистокислымъ натромъ.

Послѣ отдѣленія кристалловъ процѣживаніемъ, къ жидкости прибавляется еще нѣкоторое количество эфира; потомъ эфирный слой сливается и подвергается фракціонной перегонкѣ. Освобожденное отъ эфира и алкоголя масло начинаетъ кипѣть при  $170^{\circ}$ ; потомъ температура повышается до  $200^{\circ}$ ,  $205^{\circ}$  и  $230^{\circ}$ . Послѣ фракціонной перегонки авторъ отдѣлилъ фракцію, перегоняющуюся до  $180^{\circ}$  С, которая, будучи обработана металлическимъ натромъ, кипѣла при  $155^{\circ}$  С. Эта фракція соединялась жадно съ іодомъ и давала сильную реакцію по прибавленіи смѣси сѣрной и азотной кислотъ. Плотность паровъ ея найдена въ 5.00 и вычислена въ 4.79. Физическія и химическія свойства показали, что это соединеніе Терпена, формула котораго  $C_{10}H_{16}$ . Жидкость, собранная между  $206^{\circ}$ — $210^{\circ}$  С, дала при фракціонной перегонкѣ соединеніе, точка кипѣнія котораго  $203^{\circ}$ — $205^{\circ}$  С. При нагреваніи этого соединенія съ соляной кислотой получается продуктъ, формула котораго  $C_{10}H_{17}Cl$ . При перегонкѣ въ присутствіи  $P_2O_5$ , получился углеводъ  $C_{16}H_{16}$ , точка кипѣнія котораго лежитъ у  $160^{\circ}$ — $165^{\circ}$  С. Нѣсколько граммовъ полученнаго продукта были нагрѣты со смѣсью  $K_2Cr_2O_7 + H_2SO_4$  до тѣхъ поръ, пока жидкость не приняла зеленого цвѣта. Потомъ она была подвергнута перегонкѣ, причемъ получилось нѣсколько обыкновенной камфоры. Слѣдовательно, тѣмъ, точка кипѣнія котораго лежитъ у  $203^{\circ}$ — $205^{\circ}$  С., должно дать формулу  $C_{10}H_{18}O$  и разсматривать его какъ алкоголь.

Составъ эфирнаго масла нижны слѣдующій:

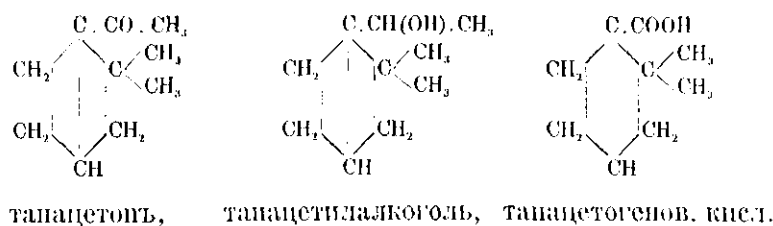
Терпена	около	1 %
Алдегида	„	70 %
Алкоголи	„	26 %

Фр. В. Земмерль<sup>6)</sup> о камфорахъ, содержащихъ кетонную группу  $\text{CO.CH}_3$ .

Авторъ пишетъ камфоры, которыя имѣютъ кольцевое строеніе и у которыхъ должно принимать группу  $\text{CO.CH}_3$ . Такого рода камфора именно и танацетонъ  $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}$  эфирнаго масла пиямы, изъ котораго онъ выдѣляется при взбалтываніи съ  $\text{NaHSO}_3$  (200 ссм. масла, 200 ссм. насыщеннаго раствора  $\text{NaHSO}_3$ , 75 ссм.  $\text{H}_2\text{O}$ , 300 ссм. алкоголя). Уд. вѣсъ его при  $20^\circ\text{C}$  0,9126,  $n_D$  1,4495. Оксидъ танацетона представляетъ призмы; точка плавленія ихъ  $51,5^\circ$ , а кипѣніи  $135^\circ$ – $136^\circ$ ; танацетилалкоколь  $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}$ ; танацетиламинъ  $\text{C}_{10}\text{H}_{17}\text{NH}_2$ , танацетонъ  $\text{C}_{10}\text{H}_{16}$ , танацетогеновая кислота  $\text{C}_8\text{H}_{13}\text{COOH}$ . Последняя получается изъ танацетона при дѣйствіи брома въ алкогольномъ растворѣ. Танацеткетокарбоновая кислота получается изъ танацетона при окисленіи посредствомъ  $\text{KMnO}_4$  въ видѣ иголокъ и чешуекъ. Иголочки выплываются петролейнымъ эфиромъ; точка плавленія ихъ  $78^\circ$ . Чешуйки выкристаллизовываются изъ теплой воды и точка плавленія ихъ равняется  $74,5^\circ$ . Эти соединенія отличаются другъ отъ друга, по всей вѣроятности, стереоизомеріей. Они даютъ и различныя оксиды, а именно:  $\alpha$  танацеткетоксидкарбоновую кислоту  $\text{C}_{10}\text{H}_{16}(\text{NOH})\text{O}_2$ : иголки изъ разведеннаго алкоголя, точка плавл. которыхъ  $168,5^\circ$ ;  $\beta$  танацеткетоксидкарбоновую кислоту  $\text{C}_{10}\text{H}_{16}(\text{NOH})\text{O}_2$ : иголки изъ разведеннаго алкоголя; точка плавленія ихъ  $103^\circ$ .

Танацетогендикарбоновая кислота  $\text{C}_9\text{H}_{14}\text{O}_4$  представляетъ чешуйки съ точкой плавленія  $141,5^\circ$ ; ангидридъ ея  $\text{C}_9\text{H}_{12}\text{O}_3$  — иголки изъ петролейнаго эфира съ точкой плавл.  $55^\circ$ . При сплавленіи ихъ съ  $\text{KOH}$  они оба даютъ пимелиновую кислоту и при перегонкѣ съ натріевою известью танацетофоронъ  $\text{C}_8\text{H}_{12}\text{O}$ , уд. вѣсъ котораго при  $20^\circ$  0,9378  $n_D$  1,4817.

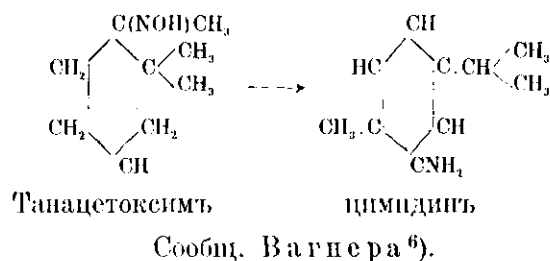
Структура танацетона и его производныхъ по всей вѣроятности слѣдующая:



Танацетонъ получается перегонкой въ разрѣженномъ пространствѣ и изъ *ol. absynthi-thujae*- и *salviae*.

Absynthol, полученный Beilstein'омъ и Kupfer'омъ, *salviol*, добытый Muir'омъ и Signier'омъ равно какъ и  $\beta$  *thujol* Jahn'a представляютъ главнымъ образомъ танацетонъ. *Thujaketonsäuren* Wallach'a суть танацеткетокрбоновыя кислоты.

Крайне интересенъ еще тотъ фактъ, что оксимъ танацетона при нагреваніи съ алкогелемъ и  $\text{H}_2\text{SO}_4$  даетъ цимидинъ  $\text{C}_{10}\text{H}_{15}\text{N}$ , уд. вѣсъ 0,9442  $n_D$  1,5387, изъ котораго получается послѣ діацилтированія ес. карвакроль. Въ чемъ заключается сущность этой реакціи, пока неизвѣстно.



Въ слѣдующихъ главахъ я передаю результаты своего собственнаго изслѣдованія. Мнѣ было весьма интересно

получить ясный взглядъ на составныя начала растенія и выдѣлить тѣ изъ нихъ, которыя окажутся важными въ фармакологическомъ отношеніи.

Исслѣдованія производились одновременно качественно и количественно. Прежде всего я поставилъ себѣ задачей изучить тѣ вещества, которыя составляютъ неотъемлемую составную часть всякаго растенія вообще, равно какъ и тѣ, которыя хотя не встрѣчаются во всякомъ растеніи, но весьма распространены въ растительномъ царствѣ. Выдѣливъ только что упомянутыя вещества, я надѣялся послѣдовательно опредѣлить и тѣ составныя начала, которыя составляютъ особенность изслѣдуемаго объекта, отличительную черту его отъ всѣхъ прочихъ представителей растительнаго царства.

Фармакологическіе опыты я началъ съ порошка цвѣтовъ, потомъ испыталъ экстракты, приготовленные различными растворителями, чтобы лучше оріентироваться, — какой составной части растенія приписать физиологическое дѣйствіе. Наконецъ, были испытаны соединенія, полученные въ чистомъ видѣ.

Слѣдующій краткій перечень можетъ служить указаніемъ того направленія, въ которомъ произведена была мною химическая часть работы.

#### Химическая часть.

1. Влага.
2. Зола.
3. Клітчатка.
4. Сахаръ.
5. Иные углеводы.
6. Бѣлковыя вещества.
7. Растительныя кислоты.
8. Жиръ и подобныя эфиры.
9. Дубильное вещество — Тапондъ.
10. Эфирное масло.

11. Смола.
12. Малоизвѣстныя вещества.
13. Постепенное извлеченіе.
14. Таблица.

Фармакологическая часть.

Литература.

1. Испытаніе дѣйствія на Entozoa въ термостатѣ.
2. Испытаніе дѣйствія на Entozoa въ животныхъ.
3. Испытаніе дѣйствія на животныхъ.

Заключеніе.

## Химическая часть.

### 1. Влага.

Влага хорошо перемѣлавшихся цвѣтовъ была опредѣлена мною нѣсколько разъ въ теченіе моихъ занятій, сушеніемъ при  $100^{\circ}$  С. Она колебалась въ шести произведенныхъ опредѣленіяхъ между 11,11% и 11,54%; среднее изъ этихъ чиселъ 11,33%. Чтобы содержаніе влаги не мѣнялось, цвѣты, конечно, сохранялись въ банкахъ съ надлежащими мѣрами предосторожности.

### 2. Зола.

На минеральный анализъ я обратилъ особенное вниманіе. Оказалось, что зола состоитъ изъ:  $\text{Cl}$ ,  $\text{SO}_3$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{K}_2\text{O}$  и  $\text{MnO}_3$ . Присутствіе окиси  $\text{Mn}$  обнаружилось зеленымъ окрашиваніемъ золы, водный растворъ которой измѣнялся по прибавленіи малаго количества азотной кислоты, изъ зеленого — въ розовый цвѣтъ.

Количественное опредѣленіе золы я производилъ нѣсколько разъ, пока, наконецъ, не получилъ въ шести испытаніяхъ приблизительно одинаковыхъ результатовъ. Для полученія постоянного результата было важно сжигать цвѣты при возможно одинаковыхъ условіяхъ. Маленькая разница, которая все-таки существуетъ, зависитъ, вѣроятно, или отъ минеральной пыли, пристающей къ цвѣтамъ, или же отъ ихъ различнаго возраста.

Результатъ шести послѣднихъ опредѣленій:

1.	5,522	цвѣтовъ	0,4558	зола	=	8,255	%
2.	9,216	"	0,7899	"	=	8,571	"
3.	7,002	"	0,6008	"	=	8,583	"
4.	7,000	"	0,5995	"	=	8,571	"
5.	33,397	"	2,8627	"	=	8,571	"
6.	19,720	"	1,6894	"	=	8,570	"
							Среднее 8,571 o/o

Методъ, котораго я держался при сжиганіи, вкрацѣ слѣдующій. Точно взвѣшенные цвѣты осторожно нагреваются въ плоскихъ платиновыхъ чашкахъ. Послѣ сгорания цвѣтовъ продолжается слабое нагреваніе поочередно въ разныхъ частяхъ чашки, причемъ послѣдняя остается въ наклонномъ положеніи для болѣе свободнаго притока воздуха. Послѣ того масса, почти превращенная въ золу, охлаждается. Затѣмъ она извлекается послѣдовательно двумя небольшими количествами воды. Остатокъ, содержащій немного угля, собирается на фильтрѣ съ извѣстнымъ содержаніемъ зола, осторожно высушивается и вполне превращается въ золу. Прибавленная жидкость выпаривается на паровой банѣ досуха, зола еще разъ нагревается до начинающагося плаванія и, охлажденная въ экзекаторѣ, точно взвѣшивается.

Сжиганіе, произведенное въ сильной жарѣ съ маленькими промежутками для поглощенія кислорода, даетъ меньшія количества зола. Первое изъ приведенныхъ выше опредѣленій есть одно изъ тѣхъ, которыя были произведены по этому методу.

Прежде, чѣмъ начать подробный анализъ, я всегда опредѣлялъ количество зола, растворимой въ водѣ и нерастворимой въ соляной кислотѣ.

Обозрѣніе:

1.	9,5999	зола	раствор.	въ	водѣ	0,2770	=	46,17	%
2.	2,8627	"	"	"	"	1,324	=	46,25	"
3.	1,6894	"	"	"	"	0,770	=	45,40	"
4.	3,0050	"	"	"	"	1,379	=	45,96	"
							Среднее	45,84	%



Въ 100 ч. зола водой раствор. 45,84 ч.

1.	2,8627	зола	нераствор.	HCl	0,1809	=	6,318	%
2.	1,6894	"	"	"	0,1031	=	6,102	"
3.	3,0050	"	"	"	0,1942	=	6,473	"
Среднее							6,297	%

Въ 100 ч. зола HCl нераствор. 6,297 ч.

Последнихъ примѣровъ я могъ бы привести множество, но они колеблются въ данныхъ границахъ. Только при раствореніи зола въ азотной кислотѣ нерастворимый остатокъ постоянно меньше.

Въ 100 ч. остается нерастворимымъ 5,8--6,0 частей.

Опредѣленіе каждой составной части зола я произвожу нѣсколько разъ. Описывать ходъ анализа я не буду. Слѣдующая таблица показываетъ результатъ моего анализа.

Въ 100 частяхъ зола содержатся:

Хлора	6,93
Ангидрида сѣрной кислоты	5,86
Ангидрида фосфорн. кислоты	11,95
Ангидрида кремн. кислоты	6,30
Ангидрида углекислоты	11,30
Ангидрида марганц. кислоты	0,15
Оксидъ желѣза	1,83
Оксидъ извести	13,37
Оксидъ магнія	4,28
Оксидъ калия	38,40
	100,37
Minus кислор., соотв. хлору	1,56
	98,81

Послѣ распредѣленія ангидридовъ кислотъ и хлора съ основаніями зола должна бы содержать въ 100 частяхъ:

Хлорист. калия	14,54
Сѣрнокисл. калия	12,74
Углекислаго калия	1,65
Фосфорнокисл. калия	17,17
Марганцокисл. калия	0,26
Фосфорнокисл. магніи	9,34

Фосфорнокисл. желѣза	3,37
Углекисл. извести	23,87
Кремнеземн. кисл. калия	16,17
	99,11

### 3. Клетчатка.

Определение клетчатки произведено по способу Геннеберга и Штоманна. Хорошую среднюю пробу цвѣтовъ я кипятилъ съ 1,25% сѣрной кислотой  $\frac{1}{2}$  часа и, послѣ охлажденія и удаленія аутофильтраціей кислаго растворителя, я промылъ остатокъ горячей перегнанной водой. Затѣмъ онъ (остатокъ) подвергался кипяченію съ 1,25% растворомъ ѣдкаго натра въ продолженіе  $\frac{1}{2}$  часа и, послѣ охлажденія и удаленія употребленнаго растворителя, хорошо промывался водой. Полученный остатокъ собирался на взвѣшанномъ фильтрѣ и тщательно промывался послѣдовательно водой, спиртомъ и, наконецъ, эфиромъ. Послѣ этого онъ высушивался до постоянного вѣса при  $100^{\circ}$  и, за вычетомъ вѣса золы, показывалъ вѣсъ клетчатки.

1.	3,00	цвѣтовъ	0,631	клетчатки
2.	3,00	"	0,625	"
3.	3,00	"	0,620	"

Среднее 0,628 клетчатки.

Въ 100 частяхъ цвѣтовъ 21,35 клетчатки.

### 4. Сахаръ.

Эта часть моей работы представляла мнѣ нѣкоторое затрудненіе. Узнать самый родъ сахара и добыть его, по возможности, въ чистомъ видѣ — вотъ главнѣйшія задачи, которыя я старался выполнить.

Для количественнаго опредѣленія сахара я приготовлялъ водные экстракты пѣвѣстной концентраціи на холоду и при нагреваніи на водяной банѣ. Эти экстракты изслѣдовались на способность возстановлять мѣдный растворъ Феллинга.

Слѣдующій примѣръ наглядно показываетъ ходъ анализа экстракта, пригвоеннаго на холоду, и полученные при этомъ результаты.

83,426 грам. цвѣтовъ пижмы были вполне извлечены перегнанной водою въ стеклянномъ перколяторѣ при  $15^{\circ}\text{C}$ . Растворъ въ 400 куб. сант. былъ сгущенъ и обработанъ растворомъ свинцоваго сахара — для удаленія веществъ, осаждаемыхъ послѣднимъ. Освобожденную отъ осадка жидкость я смѣшалъ съ растворомъ сѣрниокислаго натра для удаленія избытка свинца и подвергъ фильтрованную жидкость дѣйствию сѣроводорода для выдѣленія свинца, невыдѣлившагося сѣрниокислымъ натромъ. Полученная жидкость имѣетъ желтый цвѣтъ, горькій вкусъ. Для освобожденія отъ этихъ горькихъ и красящихъ веществъ я прибавилъ къ раствору, послѣ удаленія сѣроводорода, незначительное количество чистаго животнаго угля. Приготовленную, такимъ образомъ, жидкость я разбавленную до 300 см. я испыталъ на способность возстановленія раствора Фелинга по способу проф. Рейнгауера.

Въ шести широкихъ тошкостѣнныхъ пробиркахъ помещается по 5 см. Фелингова раствора, разбавленнаго вчетверо водою, затѣмъ къ смѣси первой пробирки прибавляется 1 см., ко второй 2 см., къ третьей 3 см., четвертой 4 см., пятой 5 см. и шестой 6 см. изслѣдуемаго раствора сахара. Потомъ онѣ погружаются на 15 минутъ въ кипящую воду. Послѣ этого нужно узнать, въ которой изъ нихъ произошло полное возстановленіе жидкости Фелинга. Реактивомъ служить бумага, пропитанная уксусной кислотою и растворомъ желтой кровяной соли. — Оказалось, что въ трехъ первыхъ пробиркахъ имѣло мѣсто полное возстановленіе, въ другихъ же — нѣтъ. Для болѣе точнаго опредѣленія въ четыре пробирки было снова налито по 5 см. Фелингова раствора и разбавлено вчетверо водою. Къ смѣси первой пробирки прибавлено было 3,2 см., второй — 3,4 см., третьей

— 3,6 см. и четверкой — 3,8 см. испыдуемой жидкости. Оказалось, что полное возстаповленіе имѣло мѣсто только въ первой пробиркѣ. Слѣдовательно, для возстаповленія 5 см. раствора Фелинга требуется 3,3 см. испыдуемаго раствора сахара.

Вычисленіе:

$$3,3 : 0,0247 = 100 : x$$

$$x = 0,748.$$

Итого въ 100 част. цвѣтовъ 2,69 част. глюкозы.

Такой же результатъ я получилъ и по способу Ридгера — растворомъ Фелинга и солянокислымъ фенолгидразиномъ.

Два другихъ экстракта дали слѣдующія числа:

1.	83,43	цвѣтовъ	содерж.	2,244	глюк.	=	2,69	%
2.	38,87	"	"	0,898	"	=	2,31	"
3.	47,35	"	"	1,155	"	=	2,44	"
								Среднее = 2,48 %.

Далѣе были произведены опредѣленія сахара въ экстрактахъ, приготовленныхъ извлеченіемъ горячей водой. Передаю здѣсь результаты трехъ опредѣленій:

1.	88,24	цвѣтовъ	содерж.	2,515	глюк.	=	2,85	%
2.	56,33	"	"	1,639	"	=	2,91	"
3.	76,47	"	"	2,118	"	=	2,77	"
								Среднее = 2,86 %.

Чтобы добыть нѣкоторое количество сахара я предварительно обработалъ въ перколяторѣ 2 К<sup>0</sup> цвѣтовъ 30-ю К<sup>0</sup> эфира и затѣмъ уже произвелъ извлеченія теплою водою. Изъ получившагося раствора я удалялъ растительныя кислоты, дубильное, смолистыя и бѣлковыя вещества нейтральнымъ растворомъ уксуснокислаго свинца. По возможности полное осажденіе упомянутыхъ веществъ было достигнуто тѣмъ, что жидкость отъ времени до времени была нейтрализована углекислымъ натромъ для устранинія вреднаго вліянія сво-

бодной уксусной кислоты. Последняя растворяет, именно, свинцовое соединение дубильного и других веществ.

Маленькая проба свѣтложелтой, стоящей надъ осадкомъ жидкости не давала съ сѣрнокислымъ натромъ никакого осадка. Свободная сѣрная кислота вызвала выпаденіе сѣрнистокислаго свинца. По прибавленіи небольшого количества амміака и раствора уксусно-кислаго свинца получался обильный бѣлый осадокъ, который послѣ разложенія сѣрнистымъ водородомъ и выпариванія давалъ студенистую сладковатую бѣлую массу. Этотъ свинецъ, вступившій, вѣроятно, въ соединеніе съ сахаромъ, я удалилъ сѣрководородомъ. Послѣ освобожденія отъ сѣрнистаго свинца и сѣрководорода жидкость была смѣшена съ малымъ количествомъ чистаго животнаго угля и выпарена на паровой банѣ до густоты сиропа. Сиропъ, разбавленный водой и профильтрованный, опять выпаривался и оставлялся въ покоѣ, причемъ выдѣлилось нѣсколько уксусно-кислаго натра. Послѣ удаленія его сиропъ былъ раздѣленъ ровно на двѣ части и подвергнутъ изслѣдованію. Первую порцію я разбавилъ водой ровно до 400 см., 50 см. этого раствора я еще разбавилъ 50 см. воды и изслѣдовалъ на возстановленіе Фелинговой жидкости. Для возстановленія 5 см. требовалось 3,3 см. сахарнаго раствора.

Вычисленіе:

$$\begin{aligned} 3,3 : 0,0247 &= 100 : x \\ x &= 0,748. \end{aligned}$$

Слѣдовательно, испытуемый растворъ содержитъ 0,748% моносахарида, а въ первоначальномъ разбавленіи — вдвое больше, именно 1,496%. Для рѣшенія вопроса, не присутствуютъ ли и дисахариды, я разбавилъ 50 см первоначальнаго раствора — 50 см  $\frac{1}{2}$  0/о сѣрной кислоты и прокипятилъ ради инверсіи  $\frac{1}{2}$  часа съ обратнымъ холодильникомъ. Жидкость, нейтрализованная содой и разбавленная до 122 см., испытывалась Фелинговымъ растворомъ. Для возстановленія 5 см. требовалось 3,5 см.

сахарной жидкости. Следовательно, она содержит 0,706<sup>0</sup>/<sub>0</sub> глюкозы, а въ 122 см содержится ея 0,861. Сравнивая оба раствора до и послѣ инверсии, видно, что до инверсии содержится во взятыхъ 50 см 0,748 и послѣ 0,861 глюкозы.

Чтобы провѣрить, не присутствуютъ ли и пентозы, я подвергъ перегонкѣ 100 см сахарнаго раствора, разбавленнаго еще водой и соляной кислотой на столько, чтобы смѣсь содержала 12<sup>0</sup>/<sub>0</sub> послѣдней. Производя перегонку въ продолженіе трехъ часовъ, я собралъ фурфуролъ въ пріемникъ. Въ присутствіи его я убѣждался отъ времени до времени окрашиваніемъ бумаги, пропитанной анилиномъ и 50<sup>0</sup>/<sub>0</sub> растворомъ уксусной кислоты. Къ концу перегонки неутвѣствовали только слѣды фурфурола. Перегонную жидкость я нейтрализовалъ содой и слабо подкислилъ уксусной кислотой. Потомъ я прибавилъ немного поваренной соли и раствора солянокислаго фенилгидразина. Выдѣлившійся фурфурол-гидразинъ собралъ въ воронкѣ надъ стеклянной ватой и высунулъ надъ воздушнымъ насосомъ. Получилось 0,1509 фурфурол-гидразина. Послужила ли матеріаломъ для образованія фурфурола арабиноза или ксилоза, или наконецъ, та и другая, я подробнѣе не изслѣдовалъ, но взялъ при вычисленіи среднее установленной формулы, именно:

$$0,1509 \times 1,0995 = 0,166 \text{ пентозы.}$$

Во взятыхъ 100 см. раствора было, следовательно, 0,116 пентозы.

Другую часть сиропа я обработалъ 96<sup>0</sup> алкоголемъ, причемъ нѣкоторая часть его растворилась. Освободивъ послѣднюю отъ алкоголя, я растворилъ ее въ водѣ и разбавилъ до 200 см. Равно и нерастворимая въ спиртѣ часть была растворена въ водѣ и тоже разбавлена до 200 см. Въ обоихъ растворахъ было опредѣлено количество возстановляющаго сахара.

Первый	содержалъ	1,976 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>
Другой	„	1,016 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>

Въ алкоголь растворимая глюкоза вращаетъ плоскость поляризаціи нѣлѣво.

Съ солянокислымъ фенилгидразиномъ эта глюкоза даетъ осадокъ въ бурыхъ призматическихъ кристаллахъ, точка плавленія которыхъ  $204^{\circ}\text{C}$ .

Смѣсь глюкозы, 40% соляной кислоты и равнаго объема воды отъ резорцина окрашивается въ яркокрасный цвѣтъ, образуя потомъ бурый осадокъ, который растворяется въ алкоголь, окрашивая его въ красный цвѣтъ.

Подъ вліяніемъ дрожжей водный растворъ бродитъ.

При кипяченіи съ нормальнымъ растворомъ соляной кислоты въ продолженіе трехъ часовъ, эта глюкоза почти вполнѣ разлагается. На основаніи этихъ изслѣдованій я полагаю, что это есть левулоза.

Другая, нерастворимая въ алкоголь, глюкоза вращаетъ плоскость поляризованнаго свѣта — направо.

Съ фенилгидразиномъ она даетъ осадокъ, точка плавленія котораго  $204^{\circ}\text{C}$ .

Подъ вліяніемъ дрожжей она бродитъ. При кипяченіи съ (36,5 : 1000) соляной кислотой въ продолженіе трехъ часовъ она почти не разлагается.

Итакъ, эта глюкоза имѣетъ признаки, свойственныя декстрозѣ.

Изъ продѣланныхъ опредѣленій можно составить слѣдующее отношеніе сахаридовъ, находящихся въ цѣлѣтахъ пшеницы и растворимыхъ въ водѣ. Въ 100 частяхъ содержится:

Пентозы	7,85 част.
Дисахарида	10,69 "
Левулозы	54,31 "
Декстрозы	27,65 "

## 5. Иные углеводы.

Вещества, которыя я разумѣю подъ этимъ названіемъ, суть: пентозаны и гекеозаны. Съ цѣлію доказать присутствіе этихъ углеводовъ, а въ положительномъ случаѣ

опредѣлить ихъ и количественно, я предѣлалъ слѣдующія манипуляціи.

Сначала были прокипячены 8,77 цвѣтовъ въ смѣси съ 20 см. воды въ продолженіе трехъ часовъ съ обратнымъ холодильникомъ. Послѣ удаленія кислаго растворителя фильтрованіемъ цвѣты были еще два раза выкипаны съ равнымъ объемомъ воды. Соединенныя процѣженныя жидкости я нейтрализовалъ содой, сгустилъ до 300 см. и опредѣлилъ глюкозу. Было въ растворѣ 0,574 %. Остальные 200 см. я обработалъ уксуснокислымъ свинцомъ и еще разъ опредѣлилъ глюкозу. Оказалось, что растворъ содержитъ 0,523 %.

На цвѣты вычисляется 19,63 %

Другой опытъ далъ 19,58 „

Среднее 19,6 %

Другія точно взвѣшенные 7,432 цвѣтовъ я подвергъ перегонкѣ съ 150 см. соляной кислоты уд. вѣса 1,06 до тѣхъ поръ, пока въ приѣмникъ не переходили только слѣды фурфурола. Перегонка продолжалась три часа, причемъ, по мѣрѣ отгонки жидкости, прибавлялась время отъ времени разведенная соляная кислота. Перегнанную жидкость я нейтрализовалъ содой и прибавилъ еще немного поваренной соли. Къ слабо подкисленной уксусной кислотой жидкости прибавленъ былъ растворъ соляно-кислаго фенилгидразина. Выдѣлившійся фурфуролгидразинъ я собралъ въ воронкѣ надъ стекляной ватой, промылъ водою и высушилъ потомъ подъ воздушнымъ насосомъ до постоянного вѣса. Получился ли фурфуролъ изъ ксилана или арабана, — я подробнѣе не изслѣдовалъ. При вычисленіи пентозановъ я руководствовался средней формулой.

$$\text{Гидразонъ} \times 1,0995 = \text{пентозъ}$$

$$0,734 \times 1,0995 = 0,8114$$

Далѣе:

$$7,432 \text{ цвѣт.} : 0,8114 = 100 : X$$

$$X = 10,92.$$



Три дальнѣйшія изслѣдованія дали слѣдующія числа:

1.	7,432	цвѣт.	0,734	фур-	=	10,92 %	пен-
2.	8,564	„	0,894	фурол-	=	11,59 %	то-
3.	8,244	„	0,814	гидра-	=	10,92 %	за-
4.	9,441	„	0,977	зипа	=	11,44 %	новъ
Среднее = 11,22 %							

Итакъ, доказано въ 100 частяхъ цвѣтовъ:

Пентозановъ	11,22	част.
Гексозана	19,6	„

## 6. Бѣлковыя вещества.

При опредѣленіи бѣлковыхъ веществъ въ цвѣтахъ нижемы я поступилъ слѣдующимъ образомъ. Я опредѣлялъ сначала общее количество азота по способу Кьелдала, а потомъ амміачный азотъ, выгоняемый при кипяченіи съ магnezіальнымъ молокомъ. Приводимыя ниже количества цвѣтовъ были облиты 25 см. смѣси Кулина и послѣ точнаго вліянія на холоду были нагрѣты въ присутствіи небольшого количества ртути до совершеннаго обезцвѣчиванія жидкости. Къ охлажденной, разведенной водою массѣ я прибавилъ 30 см. 10% раствора сѣрнистаго калия для разложенія амидо-соединеній ртути и нагрѣлъ на паровой банѣ до совершеннаго удаленія сѣроводорода. Затѣмъ къ охлажденной смѣси было прибавлено 40 см. крѣпкаго раствора 1 : 1 чистаго ѣдкаго калия и небольшое количество чистаго талька. Послѣ охлажденія было прибавлено еще осторожно 40 см. раствора ѣдкаго натра. Свободный амміакъ былъ перегнанъ въ приборъ Кьелдала. Для поглощенія переходящаго въ пріемникъ амміака служилъ мѣтъ  $\frac{1}{2}$  нормальный растворъ сѣрной кислоты. Обратнымъ титрованіемъ  $\frac{1}{2}$  нормальнымъ растворомъ ѣдкаго натра я опредѣлялъ количество сѣрной кислоты, нейтрализованной амміакомъ. Слѣдующая таблица показываетъ результаты моихъ опредѣленій азота:

1.	1,50	цвѣт. содерж.	0,0294	N = 1,96 %
2.	1,72	" "	0,0329	N = 1,91 "
3.	2,00	" "	0,0343	N = 1,71 "
4.	2,00	" "	0,0343	N = 1,71 "
5.	2,00	" "	0,0371	N = 1,81 "
6.	1,57	" "	0,0279	N = 1,78 "
				Среднее = 1,81 %

Далѣе, я князятъ ниже приводимыя количества цвѣтовъ въ приборѣ Кьелдаля съ магnezіальнымъ молокомъ для опредѣленія амміачнаго азота. Оказалось, что:

1.	6,732	цвѣт. содерж.	0,0070	N = 0,104 %
2.	7,504	" "	0,0084	N = 0,112 "
3.	6,538	" "	0,0071	N = 0,108 "
				Среднее = 0,108 %

Вычтя это количество изъ общаго количества азота въ цвѣтахъ, мы получимъ азотъ, принадлежащій бѣлковымъ веществамъ. Итакъ, бѣлковаго азота — 1,702 %. Принимая во вниманіе тотъ фактъ, что среднее количество азота въ бѣлковыхъ веществахъ 16 %, полученное количество 1,702 N соответствуетъ 10,62 % бѣлковыхъ веществъ.

Ради отличительной группировки бѣлковыхъ веществъ я произвелъ опредѣленіе азота въ водныхъ экстрактахъ, приготовленныхъ на холоду, затѣмъ при нагреваніи и, наконецъ, опредѣлили азотъ въ остаткѣ цвѣтовъ, извлеченныхъ холодной водою и 10 % растворомъ поваренной соли. Водные растворы, по прибавленіи небольшого количества сѣрной кислоты, были выпарены до густоты сиропа и изслѣдованы по способу Кьелдаля.

На цвѣты вычислено %.

Холодный экстрактъ изъ:

1.	2,493	цвѣтовъ	0,0136	N = 0,547 %
2.	5,763	" "	0,0329	N = 0,573 "
3.	4,886	" "	0,0274	N = 0,561 "

Среднее количество общаго азота = 0,56 %.

Амміачный азотъ въ экстрактѣ, приготовленномъ на холоду изъ :

1.	4,75 цвѣтовъ	0,0045 N = 0,0958 ‰
2.	4,75 „	0,0045 N = 0,0958 „
3.	4,99 „	0,0049 N = 0,0982 „
		Среднее = 0,0966 ‰

Общее количество азота въ экстрактѣ, приготовленномъ при нагреваніи изъ :

1.	10,376 цвѣтовъ	0,0707 N = 0,681 ‰
2.	10,376 „	0,0707 N = 0,681 „
3.	7,012 „	0,0525 N = 0,748 „
4.	1,542 „	0,0092 N = 0,603 „
5.	1,542 „	0,0092 N = 0,603 „
6.	8,563 „	0,0572 N = 0,668 „
		Среднее = 0,665 ‰

Амміачный азотъ въ экстрактѣ, приготовленномъ на холоду изъ :

1.	5,81 цвѣтовъ	0,0066 N = 0,114 ‰
2.	5,81 „	0,0070 N = 0,120 „
3.	7,85 „	0,0087 N = 0,111 „
		Среднее = 0,115 ‰

Азотъ въ остаткѣ цвѣтовъ, извлеченныхъ холодной водой и 10 ‰ растворомъ поваренной соли :

1.	11,345 цвѣтовъ дали	0,1036 N = 0,913 ‰
2.	14,572 „ „	0,1370 N = 0,940 „
		Среднее = 0,926 ‰

Изъ данныхъ изслѣдованій можно составить слѣдующую группировку бѣлковыхъ веществъ на основаніи различнаго отношенія ихъ къ чистой водѣ, а также къ водѣ, содержащей 10 ‰ хлористаго натрія. Кромѣ того, на основаніи моихъ изслѣдованій, могу заявить, что весь азотъ *Flügin lapacet.*, за исключеніемъ азота амміачнаго, принадлежитъ бѣлковымъ веществамъ, т. е. что иныхъ азотъ содержащихъ веществъ въ нихъ не находится. На основаніи

приведенныхъ опредѣленій вычисляется на 100 частей цвѣтовъ :

Бѣлков. веществъ, растворимыхъ въ холодной водѣ	2,91 част.
Бѣлков. вещ. растворимыхъ въ 10% раствор. NaCl.	1,82 „
Протеидовъ . . . . .	5,89 „

## 7. Жиръ и подобные эфиры.

Для опредѣленія растительнаго жира были извлечены 10,00 цвѣтовъ петролейнымъ эфиромъ въ приборѣ Сокалета. Освобожденный отъ петролейнаго эфира жиръ, послѣ высушиванія при 100° C. въ продолженіе часа, вѣсилъ 0,2151. Результатъ трехъ опредѣленій далъ въ общемъ 2,13% жира въ цвѣтахъ. Для подробнаго изслѣдованія этого растительнаго жира я добылъ около 100,0 его, извлекая цвѣты эфиромъ и обрабатывая затѣмъ эфирный экстрактъ петролейнымъ эфиромъ. Полученный темнаго цвѣта жиръ я раздѣлилъ на двѣ части для очищенія различными способами.

Одна часть была растворена въ эфирѣ и часто взбалтывалась, въ продолженіе 40 дней, съ чистымъ животнымъ углемъ. Другая же часть была растворена въ кипящемъ алкогольѣ и тоже обрабатывалась животнымъ углемъ на паровой банѣ. Почти безцвѣтный алкогольный растворъ при охлажденіи застываетъ въ студенистую массу. Послѣ удаленія всего алкоголя остается нѣжный свѣтложелтый растительный жиръ. Таковъ же и жиръ, получаемый изъ эфирнаго раствора послѣ удаленія растворителя. Затѣмъ обѣ пробы были нагрѣты въ продолженіе сутокъ на паровой банѣ для полнаго освобожденія отъ растворителя и влаги.

Удѣльный вѣсъ очищеннаго въ эфирѣ жира 0,964. Точка плавленія 43° C. Удѣльный вѣсъ очищеннаго въ алкогольѣ жира 0,963.

Части обѣихъ пробъ были омылены отдѣльно воднымъ растворомъ ѣдкаго калия. Жирныя кислоты я выдѣлилъ достаточнымъ количествомъ разведенной сѣрной кислоты. Нагрѣтую нѣкоторое время и процеженную жидкость я

точно нейтрализовать, сгустить и извлечь эфиромъ и алкоголемъ. Остатокъ употребленнаго растворителя оставляетъ послѣ выпариванія сладкій сиропъ, часть котораго, нагрѣтая съ кнелымъ сѣрниокислымъ натромъ, распространяетъ сильный запахъ акролеина. Двѣ капли сиропа, нагрѣтыя съ двумя каплями фенола и двумя каплями крѣпкой сѣрной кислоты, образуютъ бурую массу. Если растворить эту массу послѣ охлажденія въ маленькомъ количествѣ воды и добавить амміаку, то получается яркочерное окрашиваніе жидкости.

Изъ изложеннаго видно, что въ этомъ растительномъ жирѣ присутствуютъ эфиры глицерина.

Для рѣшенія вопроса: не присутствуютъ ли и лецитины, я старался обнаружить присутствіе фосфора, входящаго, какъ извѣстно, въ составъ лецитиновъ. Для этой цѣли были 5,00 жира расплавлены въ платиновой чашкѣ и хорошо смѣшаны съ 20,0 смѣси, состоящей изъ 1 части химически чистой селитры и 2 частей такого же углекислаго натра. Послѣ сжиганія и растворить сдѣлавъ въ водѣ, и растворъ былъ пересыщенъ азотной кислотой. Прибавленный растворъ молибденоокислаго аммонія не вызывалъ при нагрѣваніи желтаго кристаллическаго осадка. Равно и первоначальный эфирный экстрактъ не содержитъ фосфора.

1,0 жира, раствореннаго въ 15 см. хлороформа, окрашиваетъ послѣдній, при взбалтываніи съ 5 см. крѣпкой сѣрной кислоты, въ вишневый, а сѣрную кислоту въ яркочерный цвѣтъ. Это указываетъ на присутствіе фитостеарина.

Присутствіе высшихъ алкоголей я доказалъ омыленіемъ растительнаго жира алкогольнымъ растворомъ ѣдкаго калия и извлеченіемъ остатка, освобожденнаго отъ алкоголя, при помощи петролейнаго эфира. При семъ получилась бѣлая, воскоподобная масса, которая выдѣлилась изъ алкогольнаго раствора въ длинныхъ кристаллическихъ иголкахъ съ пріостренными концами. Точка плавленія —  $46^{\circ}$  С. Формула кристалловъ, по моему анализу,  $C_{26}H_{48}O_2$ .

Для дапытлівага вывядвання растэльнага жира я рукаводэваўся абшчэзвѣстнымі мэтадамі, какъ то: опредѣленіемъ числа кислотнаго, числа омыленія, числа іоднаго, числа Генера, числа Рейхерта и т. д.

#### Число кислотное.

Нижеприведенныя количества жира, растворенныя при слабомъ нагрѣваніи въ 96° алкогольъ, я титровать <sup>1</sup> до норм. алкогольн. растворомъ ѣдкаго натрія. Индикаторомъ служить фенолфталеинъ. Въ эфирномъ растворѣ очищенный жиръ далъ слѣдующіе результаты.

1. 1,283 жира треб. 0,01504 NaOH; 1,0 жира 0,0117 NaOH
2. 1,433 " " 0,01721 NaOH; 1,0 " 0,0120 "
3. 1,357 " " 0,01562 NaOH; 1,0 " 0,0115 "

Среднее 1,0 жира 0,0117 NaOH

Ergo 1,0 " 0,0164 KOH.

Жиръ, очищенный въ алкогольномъ растворѣ:

1. 1,480 жира тр. 0,024528 NaOH; 1,0 жира тр. 0,0166 NaOH
2. 1,496 " " 0,024528 NaOH; 1,0 " " 0,0164 "
3. 1,378 " " 0,022876 NaOH; 1,0 " " 0,0166 "

Среднее 1,0 жира тр. 0,0165 NaOH

Ergo 1,0 " " 0,0231 KOH

#### Число омыленія.

Для опредѣленія числа омыленія я пользовался около  $\frac{1}{2}$  нормальн. алкогольнымъ растворомъ ѣдкаго натрія и  $\frac{1}{2}$  нормальнымъ растворомъ соляной кислоты. Самое омыленіе производилось такъ: я помѣстилъ взвѣшенныя количества жира въ колбочки Эрленмейера, прибавилъ 20 см. титрованного алкогольнаго раствора ѣдкаго натрія и нагрѣвалъ въ продолженіе 15 минутъ на паровой банѣ. Послѣ прибавленія фенолфталеина титровалъ избытокъ  $\frac{1}{2}$  нормальнымъ растворомъ соляной кислоты. Титръ употребленнаго раствора ѣдкаго натрія устанавливался какъ до, такъ и по-

елѣ кипяченія, въ продолженіе 15 минутъ, чтобы затѣмъ сдѣлать соотвѣтствующую поправку при вычисленіи. Для наглядности привожу числа, которыя объяснятъ, насколько существена подобная поправка.

До кипяченія 20 см. раств. 14,6 см.  $\frac{1}{2}$  нормальн.  
треб. HCl.

Послѣ „ 20 см. „ 14,2 см. „

При вычисленіи взято среднее обонхъ опредѣленій, именно:

20 см. = 14,4 см.  $\frac{1}{2}$  нормальн. HCl.

Жиръ, очищенный въ эфирномъ растворѣ.

1. 0,717 жира треб. 0,04765 NaOH; 1,0 жира 0,0664 NaOH.
2. 0,764 „ „ 0,05101 NaOH; 1,0 тре- 0,0666 NaOH.
3. 0,775 „ „ 0,05448 NaOH; 1,0 бусть 0,0702 NaOH.

Среднее 1,0 „ 0,0677 NaOH.

Ergo 1,0 „ 0,0947 KOH.

Жиръ, очищенный въ алкогольномъ растворѣ:

1. 0,539 жира 0,037478 NaOH; 1,0 жира 0,0695 NaOH.
2. 0,749 требо- 0,051006 „ 1,0 тре- 0,0681 NaOH.
3. 0,878 валь 0,064655 „ 1,0 бусть, 0,0713 NaOH.

Среднее 1,0 „ 0,0696 NaOH.

Ergo 1,0 „ 0,0974 KOH.

### Іодное число.

При изложеніи способа опредѣленія іоднаго числа позволю себѣ остановиться нѣсколько подробнѣе на этомъ вопросѣ, потому что уже малѣйшія отступленія отъ метода могутъ повести къ относительно крупнымъ ошибкамъ.

Для выполненія анализа и приготовить слѣдующіе растворы:

1. Алкогольный растворъ іода изъ 25,0 ad 500,0 см.
2. Алкогольный растворъ сулемы изъ 30,0 ad 500,0 см.
3. Растворъ іодистаго калия 1 : 10.
4. Крахмальный клейстеръ 1 : 100.
5. Растворъ тіосѣрнатрѣвой соли изъ 24,0 ad L.

Наконецъ, я добылъ сухой перегонкой небольшое количество чистаго іода для установленія титра раствора тіосѣрнонатріевої соли.

Растворъ іода и суслемы отдѣльно сохранялись трое сутокъ въ темномъ помѣщеніи. Послѣ прибавленія раствора іода чрезъ стеклянную вату къ фильтрованному раствору суслемы смѣсь еще была оставлена на двое сутокъ въ темномъ помѣщеніи. Послѣ этого срока я установилъ титръ смѣси растворомъ тіосѣрнонатріевої соли, который въ свою очередь былъ провѣренъ чистымъ іодомъ. Приводимыя ниже количества растительнаго жира были точно взвѣшаны въ 12 маленькихъ широкихъ пробирныхъ трубочкахъ и помѣщались въ стеклянныя банки емкостью въ 300 см. съ притертыми пробками. Послѣ растворенія жира въ 10 см. хлороформа было прибавлено по 20 см. смѣси іода и суслемы. Въ 12 банокъ я поставилъ въ темное помѣщеніе. Черезъ часъ къ просвѣтлѣвшимъ смѣсямъ я прибавилъ еще по 20 куб. цент. смѣси іода и суслемы изъ тойже пипетки, при тѣхъ же условіяхъ, какъ и первый разъ. Та же пипетка, при тѣхъ же условіяхъ употреблялась и при установленіи титра смѣси іода и суслемы. Избытокъ іода титровалъ въ двухъ промежуткахъ времени: чрезъ 4 часа и чрезъ двое сутокъ по прибавленіи послѣдняго количества смѣси іода и суслемы. Послѣ этого срока я снова провѣрилъ титръ іода и при вычисленіи было взято среднее обонхъ установленій. Послѣ прибавленія 20 см. раствора іодистаго калия былъ прибавляемъ изъ бюретки растворъ тіосѣрнонатріевої соли, при сильномъ вращеніи банки до тѣхъ поръ, пока жидкость не стала почти безцвѣтной. Затѣмъ прибавлено было нѣсколько крахмальнаго клейстера. Прибавленіе тіосѣрнонатріевої соли продолжалось до конца реакціи. Вліяніе іода въ продолженіе 4 часовъ выразилось въ слѣдующемъ.

Жиръ, очищенный въ эфирномъ растворѣ:



1. 0,772 жира треб. 0,5975709 J; 1,0 жира треб. 0,774 J
2. 0,538 " " 0,4078045 J; 1,0 " " 0,758 J
3. 0,677 " " 0,5334761 J; 1,0 " " 0,788 J

Среднее 1,0 жира треб. 0,773 J.

Жиръ, очищенный въ алкогольномъ растворѣ:

1. 1,176 жира треб. 0,703942 J; 1,0 жира треб. 0,598 J
2. 1,465 " " 0,877325 J; 1,0 " " 0,606 J
3. 1,235 " " 0,759526 J; 1,0 " " 0,615 J

Среднее 1,0 жира треб. 0,606 J.

Вліяніе іода въ продолженіе двухъ сутокъ.

Жиръ, очищенный въ эфирномъ растворѣ:

1. 1,1085 жира треб. 0,9754955 J; 1,0 жира треб. 0,8804 J
2. 0,4440 " " 0,376635 J; 1,0 " " 0,848 J
3. 0,3115 " " 0,27845 J; 1,0 " " 0,894 J

Среднее 1,0 жира треб. 0,874 J.

Жиръ, очищенный въ алкогольномъ растворѣ:

1. 0,3345 жира треб. 0,267015 J; 1,0 жира треб. 0,798 J
2. 0,3958 " " 0,299523 J; 1,0 " " 0,757 J
3. 0,3315 " " 0,248116 J; 1,0 " " 0,748 J

Среднее 1,0 жира треб. 0,767 J.

Для количественнаго опредѣленія фитостеарина, равно и другихъ высшихъ алкоголей, опредѣленные количества жира были омылены алкогольнымъ растворомъ ѣдкаго калия и, послѣ выпариванія алкоголя, извлечены петролейнымъ эфиромъ.

Остатокъ, добытый при извлеченіи петролейнымъ эфиромъ изъ:

1. 1,624 жира 0,5401; 1,0 жира ergo 0,394
2. 1,734 " 0,5751; 1,0 " " 0,331
3. 1,558 " 0,6215; 1,0 " " 0,399

Среднее 1,0 жира ergo 0,375.

Число Рейхерта.

5,00 растительнаго жира нагрѣвались до полного омыленія въ колбѣ, емкостью въ полулитръ, съ 50 см

алкоголя 70° и 2,0 фдкаго калия. Послѣ удаленія алкоголя къ растворенному въ 100 см. воды мылу было прибавлено 40 см. 10% сѣрной кислоты и перегонялось ровно до 110 см.. Кислота въ перегонѣ была опредѣлена  $\frac{1}{10}$  нормальнымъ растворомъ фдкаго натра.

Жиръ очищенный въ эфирномъ растворѣ.

5,00 жира треб. 14,0 см.; 1,0 жира ерго 2,8 см.

5,00 " " 15,0 см.; 1,0 " " 3,0 "

Среднее 1,0 жира ерго 2,9 см.

#### Число Генера.

Послѣ омыленія опредѣленныхъ количествъ жира и удаленія фитостеарина и другихъ алкогелей мыло было разложено разведенной соляной кислотой. Послѣ нагреванія выдѣлившіяся на поверхности жирныя кислоты были собраны, вымыты, высушены и взвѣшены.

Жиръ очищенный въ эфирномъ растворѣ.

1. 1,624 жира 0,0188 кисл.; 1,0 жир. 0,565 кел.

2. 1,734 " 1,0052 кисл.; 1,0 " 0,580 "

3. 1,337 " 0,7461 кисл.; 1,0 " 0,558 "

Среднее 1,0 жир. 0,568 кел.

## 8. Дубильное вещество.

### Танноидъ.

Хотя я этому тѣлу посвятилъ особенное вниманіе, все же не оказалось возможнымъ дать точно законченныхъ изслѣдованій, какъ и относительно эфирнаго масла, о которомъ рѣчь впереди. Спеціальный разборъ этихъ вопросовъ, крайне интересныхъ, я долженъ отложить на будущее время, въ виду тѣхъ обширныхъ свѣдѣній, которыми нужно запастись предварительно. Въ настоящемъ я ограничусь констатированіемъ нѣкоторыхъ фактовъ, которые мнѣ удалось установить.

Количественное опредѣленіе я произвелъ по тремъ методамъ:

1. Приготовивши два водныхъ экстракта (на холоду и при нагреваніи) и одинъ уксуснокислый, я изъ всѣхъ этихъ растворовъ осадилъ танинда уксуснокислой мѣдью. Изъ обоихъ водныхъ экстрактовъ предварительно была удалена слизь алкоголемъ, а уксуснокислый экстрактъ точно нейтрализованъ содой.

2. Къ воднымъ экстрактамъ были примѣнены способъ съ хамелеономъ и индигокарминомъ.

3. Равнымъ образомъ водные экстракты были обработаны кожнымъ порошкомъ и вѣсъ выдѣленнаго танинда опредѣленъ по разности вѣса экстракта до и послѣ обработки.

Въ слѣдующихъ строкахъ изложены результаты и болѣе точный ходъ анализа.

3,000 двѣтовъ были извлечены холодною водою въ стеклянномъ перколяторѣ, и экстрактъ, сгущенный до 30 смм, смѣшанъ съ двойнымъ объемомъ 96° алкоголя.

Черезъ двое сутокъ выдѣлившаяся слизь была отфильтрована и алкоголь удаленъ. Къ нагрѣтой до кипѣнія жидкости прибавлено было достаточное количество уксуснокислой мѣди для полного осажденія танинда. Осадокъ я собралъ на фильтрѣ, промылъ горячей водою и высушить. Сухой осадокъ съ фильтромъ я сжегъ въ фарфоровомъ тиглѣ, остатокъ растворилъ въ азотной кислотѣ, выпарилъ на паровой банѣ, снова прокалить и взвѣсилъ.

Этотъ анализъ, какъ и четыре другихъ, даетъ слѣдующее:

1.	3,000	двѣт.	дали	3,80%	CuO
2.	3,000	"	"	3,83%	"
3.	2,874	"	"	3,79%	"
4.	4,434	"	"	3,85%	"
5.	4,434	"	"	3,88%	"

Среднее 3,81% CuO

Взявъ при вычисленіи среднее отношеніе, именно 79,6 CuO на 100,00 дубильнаго вещества нижмы, получимъ

въ данномъ случаѣ въ 100 част. цвѣтовъ 4,78 частей танинда.

Опредѣленія танинда въ экстрактахъ, добытыхъ пагрѣваніемъ, дали слѣдующій результатъ :

1.	4,987	цвѣт. дали	4,24	%	CuO
2.	3,789	"	"	4,98	" "
3.	5,533	"	"	4,75	" "
4.	5,533	"	"	4,66	" "
<hr/>					
Среднее 4,6575 % CuO					

Слѣдов., въ 100 част. цвѣтовъ 5,83 част. танинда. Уксуснокислый экстрактъ точно нейтрализованный.

1.	2,406	цвѣт. дали	3,31	%	CuO
2.	2,406	"	"	3,72	" "
3.	4,557	"	"	3,87	" "
<hr/>					
Среднее 3,63 % CuO					

Опредѣленіе танинда растворомъ хамелеона въ присутствіи индигокармина произведено только въ экстрактахъ, приготовленныхъ при пагрѣваніи. 10 см. 1:10 приготовленнаго раствора были титрованы хамелеономъ въ присутствіи 20 см индигокармина (300, ad L.) и разведенной сѣрной кислоты. Было израсходовано 32,8 см. раствора хамелеона, 24 см. котораго соотвѣтствуютъ 0,063 щавелевой кислоты. 20 см. взятаго раствора индигокармина соотвѣтствуютъ 9,8 см употребленнаго раствора хамелеона. Слѣдовательно, остается для танинда и красящихъ веществъ 23 см. На основаніи того, что 41,57 танинда соотвѣтствуютъ 63,0 щавелевой кислоты, по вычисленіи въ данномъ случаѣ въ 100 част. цвѣтовъ содержится 4,01 част. танинда.

Особенно удовлетворительный результатъ, почти вполнѣ совпадающій съ полученнымъ посредствомъ уксуснокислой мѣди, даю опредѣленіе танинда кожнымъ порошкомъ.

100 см. (1 : 10), приготовленнаго при пагрѣваніи раствора, были выварены и сушены въ продолженіе 2½

часовъ при  $100^{\circ}$  C.; получилось 2,585 экстракта. Потомъ я сжегъ экстрактъ, причемъ осталось 0,5581 золы. Слѣдов., въ 100 ссм. содержалось 2,0269 органическаго вещества. Взявши далѣе, 200 ссм. этого же экстракта, я часто взбалтывалъ это количество съ 10,0 кожного порошка въ продолженіе часа, удалилъ выжиманіемъ образовавшуюся массу и обрабатывалъ жидкость еще 4,0 кожного порошка въ продолженіе сутокъ. Отфильтрованной жидкости я взялъ 100 ссм., выпарилъ въ платиновой чашкѣ, сушилъ при  $100^{\circ}$  C.  $2\frac{1}{2}$  часа и взвѣсилъ. Получилось 2,2848 экстр.

Послѣ сжиганія осталось 0,5833 золы. Слѣдов., содержалось теперь въ 100 ссм. экстракта — 1,7015 органическаго вещества. Здѣсь должна быть сдѣлана маленькая поправка, такъ какъ 14,0 кожного порошка отдали водѣ при тѣхъ же условіяхъ 0,1497 органическаго вещества и 0,0257 золы.

Принимая во вниманіе изложенное, видно, что въ 100 ссм. (1 : 10) экстракта содержалось:

до обработки	2,0269	органич. вещества,
послѣ „	1,5523	„ „

Убытокъ соотвѣтствуетъ танинду. Итого, въ 100 част. цвѣтовъ 4,75 частей танинда.

Другое опредѣленіе дало 4,69%. Среднее изъ этихъ 4,72%.

Послѣ количественнаго опредѣленія возникаетъ вопросъ о химическомъ характерѣ танинда. Для опредѣленія послѣдняго нужно, конечно, располагать большимъ количествомъ дубильнаго вещества.

Съ этой цѣлью я взялъ 2 К<sup>0</sup> измельченныхъ и эфиромъ извлеченныхъ цвѣтовъ и обработалъ горячей водой. Около 25 К<sup>0</sup> полученнаго охлажденнаго раствора я подвергъ постепенному осажденію уксуснокислымъ свинцомъ. Сперва осаждаются смолистыя вещества, содержаціяся въ растворѣ, по всей вѣроятности, въ видѣ калиевыхъ солей (Harzseifen).

Замѣчательно однако то, что въ экстрактѣ, приготовленномъ холодною водою, эти соединенія не присутствуютъ. Потомъ осаждаются растительныя кислоты и, наконецъ, дубильное вещество. При этомъ смолистыя вещества даютъ темный осадокъ, кислоты — свѣтлый, выдѣленіе же таниоида характеризуется осадкомъ лимонно-желтаго цвѣта. Желтый осадокъ я собралъ, промылъ сперва декаптаціей, потомъ на фильтрѣ, затѣмъ разложилъ сѣроводородомъ. Желтоватую жидкость, освобожденную отъ сѣрнистаго свинца и сѣроводорода (пропусканіемъ струи воздуха) я выпарилъ при  $70^{\circ}\text{C}$  до густоты сиропа. Въ продолженіе 30 дней выдѣлялись иглообразныя, микроскопическія кристаллы.

Они весьма трудно растворялись въ водѣ и оказались соединеніемъ кальція. Для удаленія ихъ я растворилъ бурую массу въ разведенномъ спиртѣ, профильтровалъ растворъ черезъ бумагу и выпарилъ при  $70^{\circ}\text{C}$ . Полное удаленіе воды было произведено подъ воздушнымъ насосомъ. Добытый изложеннымъ образомъ таниоидъ представляетъ бурую массу слабокислаго, вязкаго вкуса. Онъ растворяется легко въ водѣ, но не растворяется въ эфирѣ и крѣпкомъ алкоголѣ. Углекислыя и ѣдкія щелочи растворяютъ его желтымъ цвѣтомъ. Изъ воднаго раствора онъ осаждается уксуспо-кислою мѣдью и свинцомъ. Хлористый барій и кальцій образуютъ осадки только по прибавленіи амміака. Известковая вода и растворъ ѣдкаго барія образуютъ осадки непосредственно, причемъ стоящая надъ осадкомъ жидкость медленно синѣетъ. Растворъ полутораклористаго желѣза даетъ зеленоватое окрашиваніе, переходящее въ буроватое. Прибавленіе амміака къ этой смѣси вызываетъ красновато-бурое окрашиваніе. Окисная соль желѣза моментально превращается въ закисную. Это узнается по образованію берлинской лазури послѣ прибавленія раствора таниоида къ смѣси, состоящей изъ растворовъ полутораклористаго желѣза и красной кровяной соли. Амміачный растворъ азотно-кислаго серебра быстро возстапо-

вляется на холоду. Щелочный раствор Фелинга не восстанавливается на холоду и только едва при кипячении. После предварительного кипячения танинда съ разведенной серной кислотой, раствор Фелинга восстанавливается. Это указывает на свободную глюкозу или фенолы. Для уяснения этого я подвергъ 3,0 танинда перегонкѣ съ 12% растворомъ соляной кислоты. После кипяченія въ продолженіе  $\frac{1}{2}$  часа начало обнаруживаться присутствіе фурфурола въ перегонѣ. Перегонка продолжалась 3 часа. Около 300 смм дистиллята было нейтрализовано содой и, для выдѣленія фурфурола, слабо подкислено уксусной кислотой, послѣ чего былъ прибавленъ растворъ фенилгидразина. Жидкость только помутнѣла, но не выдѣлила фурфуролгидразина. Это обстоятельство исключаетъ возможность присутствія пентозы и указываетъ на присутствіе глюкозы resp. дисахаридовъ или полисахаридовъ въ молекулѣ танинда. Въ перегонной колбѣ образовался хуминъ. Содержимое колбы, профильтрованное чрезъ стеклянную вату и нейтрализованное содой, выпаривалось до выдѣленія значительнаго количества поваренной соли. После удаленія соли жидкость была тщательно промыта эфиромъ и испытана Фелинговымъ растворомъ. При нагреваніи произошло восстановление. Смѣшанная съ равнымъ объемомъ соляной кислоты жидкость выдѣлила еще поваренную соль и, по удаленіи послѣдней, не дала при нагреваніи, въ присутствіи маленькаго количества резорцина, ни краснаго окрашиванія, ни бураго осадка.

Затѣмъ изслѣдовалась эфирная вытяжка, остатокъ которой былъ желтоватаго цвѣта и легко растворимъ въ водѣ. Водный растворъ даетъ съ фенилгидразиномъ осадокъ, вслѣдствіе присутствія, какъ я полагаю, левулиновой кислоты. Сильно разведенный растворъ полуторакмориатаго желѣза вызвалъ окрашиваніе въ изумрудный цвѣтъ, переходящій, по прибавленіи амміака, въ красноватый, затѣмъ въ интенсивно фіолетовый цвѣтъ. Амміачный растворъ азотно-кислаго серебра восстанавливается тотчасъ на холоду. По прибавленіи

ѣдкихъ и углекислыхъ щелочей растворъ становится постепенно черно-бурымъ. Растворъ Феллинга возстановляется при нагреваніи. Уксуснокислый свинецъ образуетъ обильный бѣлый осадокъ. Эти признаки указываютъ на присутствіе пирокатехина.

Датѣ небольшое количество танноида погружалось въ сплавленный ѣдкій калий. Сплавъ поддерживался въ продолженіе 20 минутъ въ жидкомъ состояніи въ серебряномъ тиглѣ и послѣ охлажденія растворился въ разведенной сѣрной кислотѣ. Профильтрованный сквозь стеклянную вату растворъ выпаривался этиловымъ эфиромъ. Остатокъ промывного эфира былъ растворенъ въ водѣ, проѣзженъ сквозь бумагу и употребленъ для реакцій. Получились всѣ реакціи, свойственныя пирокатехину. При сплавленіи смѣси она сильно вспучивается, подобно сахару при нагреваніи. Дальше, надо замѣтить, что сплавъ не слѣдуетъ растворять въ водѣ, но въ слабой кислотѣ, потому что въ этомъ случаѣ пирокатехинъ, подъ вліяніемъ ѣдкаго калия, быстро разлагается.

3,0 танноида, покрытые стеклянной ватой въ колбѣ изъ тугоплавнаго стекла, были подвергнуты сухой перегонкѣ. Перегонный продуктъ былъ собранъ въ 30 см. воды. Полученный прозрачный растворъ былъ кислой реакціи и имѣлъ слѣдующія свойства: амміачный растворъ азотнокислаго серебра возстановлялся моментально на холоду. Разведенный растворъ полторахлористаго желѣза вызывалъ зеленое, скоро измѣняющееся въ бурое, окрашиваніе, причемъ окисное соединеніе желѣза превращалось въ закисное. Растворъ нейтральнаго уксуснокислаго свинца не произвелъ никакого осадка. По прибавленіи же нѣсколькихъ капель амміака, получился обильный бѣлый осадокъ. Бромъ вызвалъ бѣлый мелкокристаллическій осадокъ. Кристаллы эти похожи на крист. *Ammonium-Magnesium phosphat*. Они растворялись при нагреваніи и выделялись опять на холоду. — Въ продуктѣ сухой перегонки присутствовалъ фурфуролъ. Полученный отъ другой сухой перегонки продуктъ былъ осажденъ ра-



створомъ уксуснокислаго свинца и амміака. Бѣлый осадокъ былъ собранъ, промытъ и разложенъ сѣрнистымъ водородомъ. Освобожденный отъ сѣрнистаго свинца и сѣроводорода растворъ далъ слѣд. реакціи: амміачный растворъ азотнокислаго серебра возстановился быстро на холоду. Разведенный растворъ полутрахлористаго желѣза давалъ зеленое окрашиваніе, которое, по прибавленіи амміака, переходило въ красновато-бурое. Растворъ Феллинга востановился при нагрѣваніи.

Для опредѣленія отношенія вступающихъ въ соединеніе окиси мѣди и танноида, я приготовилъ разведенный растворъ (около 1%) танноида. Къ нагрѣтому раствору прибавилъ, при постоянномъ помѣшиваніи, растворъ нейтральной уксуснокислой мѣди въ избыткѣ. Осадокъ былъ промытъ сперва горячей водой, декантаціей, потомъ, тщательно промытъ на фильтрѣ и помѣщенъ въ фарфоровый тигль для сушенія. Высушенный и взвѣшенный онъ былъ прокаленъ; остатокъ былъ растворенъ въ азотной кислотѣ, избытокъ которой былъ выпаренъ на паровой банѣ, и азотнокислая мѣдь прокаливаніемъ превращена въ окись мѣди.

1. 0,4466 танноидовой 0,198  $\text{CuO} = 44,33\%$

2. 0,6029 мѣди 0,267  $\text{CuO} = 44,45\%$  „

3. 0,5583 дало 0,2446  $\text{CuO} = 44,21\%$  „

Среднее 44,33%

Слѣдовательно на 79,6 вѣсовыхъ единицъ  $\text{CuO}$  приходится 100 вѣсовыхъ единицъ танноида.

При смѣшиваніи раствора уксуснокислой мѣди (1:50) и раствора (1:5) танноида въ избыткѣ получился при слабомъ нагрѣваніи осадокъ, составъ котораго слѣдующій:

1. 0,0762 танноидовой 0,0232  $\text{CuO} = 30,44\%$

2. 0,5001 мѣди дало 0,1432  $\text{CuO} = 28,63\%$  „

Итого, на 79,6  $\text{CuO}$  требовалось 100,0 resp. 198,3 танноида. Свинцовый осадокъ танноида показалъ слѣд. составъ:

1. 0,5044 танноидоваго 0,4773  $\text{PbSO}_4 = 94,62\%$   $\text{PbO}$

2. 0,2915 свинца дало 0,2718  $\text{PbSO}_4 = 93,24\%$   $\text{PbO}$

Итого на 223,0 PbO требовалось 100 танноида.

Дубильное вещество, употребленное для элементарнаго анализа, было сушено въ продолженіе 2 недѣль при 100° С. и потомъ 3 недѣли въ разрѣженномъ пространствѣ надъ сѣрной кислотой. Прежде чѣмъ привести числа, полученные анализомъ, я позволю себѣ указать на то, что танноидъ при сжиганіи сильно разбухаетъ, и остатокъ угля иногда покрывается золой, которая препятствуетъ процессу окисленія. Изъ этого обстоятельства мнѣ отчасти и понятенъ неудовлетворительный результатъ анализа Г. Лепига.

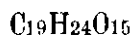
Мною добытый танноидъ содержалъ 0,202% золы, дающей при сильномъ нагреваніи зеленоватое стекло.

Танноидъ безъ золы давалъ изъ:

1.	0,5017	таноида	0,2108	H <sub>2</sub> O	=	4,668	%	H
2.	0,4175	"	0,1759	"	=	4,688	"	"
3.	0,5270	"	0,2216	"	=	4,671	"	"
4.	0,4434	"	0,2002	"	=	5,01	"	"

1.	0,5017	таноида	0,8273	CO <sub>2</sub>	=	45,07	%	C
2.	0,4175	"	0,6934	"	=	45,29	"	"
3.	0,5270	"	0,8701	"	=	45,02	"	"
4.	0,4434	"	0,7301	"	=	44,907	"	"

Изъ данныхъ получается формула:



и эта требуетъ:

46,34% C и 4,87% H

## 9. Эфирное масло.

Содержаніе эфирнаго масла я старался, главнымъ образомъ, опредѣлить въ сухихъ цвѣтахъ, лежавшихъ уже болѣе года, по способу Осее. Найденныя количества были весьма ничтожны: числа значительно колебались и не превышали 0,12%.

Въ прошломъ году, во время моего пребыванія въ городъ Тукумъ, Курляндской губерніи, я произвелъ на мѣстѣ изслѣдованіе и свѣжихъ цвѣтовъ, собранныхъ 20-го іюня. Числа, полученные при этомъ, оказались значительно больше, чѣмъ при опредѣленіи эфирнаго масла въ сухихъ цвѣтахъ, — въ среднемъ 0,3 %. Необходимо, однако, замѣтить, что въ данномъ случаѣ не было въ моемъ распоряженіи аналитическихъ вѣсовъ, и потому я не могъ опредѣлить дѣйствительное содержаніе масла, а только то количество, которое можно эксплуатировать фабричнымъ путемъ изъ свѣжихъ цвѣтовъ низмы. Абсолютное же содержаніе масла, очевидно, должно превышать 0,3 %.

Изъ свѣжихъ цвѣтовъ я добылъ означенное масло перегонкой ихъ съ водяными парами. Перегнанное масло (30,0) я высушилъ надъ хлористымъ кальціемъ, профильтровалъ чрезъ бумагу и подвергъ изслѣдованію на его физическія и химическія свойства. Въ послѣднемъ отношеніи я сравнилъ мое масло съ другими, такими же маслами:

1) съ масломъ торговаго дома „Штоль и Шмидтъ“ въ СПБ., добытымъ на заводѣ Мецгера въ Лейпцигѣ изъ низмы, собранной въ Саксоніи.

2) съ масломъ Мерка въ Дармштадтѣ, приготовленнымъ на томъ же заводѣ.

Мною добытое масло представляетъ свѣтложелтую жидкость и имѣетъ запахъ, свойственный цвѣтамъ. Удѣльный вѣсъ при 15° С. 0,918 (узнанъ пикнометромъ, вмѣщающимъ ровно 25,00 воды при 15° С). Точка кипѣнія у 191° С. Плоскость поляризованнаго свѣта вращается 10° эфирнымъ растворомъ, 4° направо, если высота столба 120 mm.

Масло, полученное черезъ торгов. домъ „Штоль и Шмидтъ“, свѣтложелтаго цвѣта, имѣетъ запахъ растенія. Удѣльный вѣсъ при 15° С 0,926; точка кипѣнія 190,5° С; плоскость поляризованнаго свѣта вращается въ 10° эфирномъ растворѣ 3° направо.

Масло, полученное черезъ торговый домъ Мерка,

представляет весьма нѣжно-желтую жидкость, имѣющую запахъ растенія. Удѣльный вѣсъ при 15° С. 0,923; точка кипѣнія 202° С. Плоскость поляризаціи вращается въ 10°/о эфирномъ растворѣ 1,5° направо.

При химическомъ изслѣдованіи опредѣлялось сперва іодное число по способу Гюбля, который мною описанъ въ главѣ о „Жирѣ“. Я передаю здѣсь всѣ анализы. Всѣ числа получены при суточномъ дѣйствіи іода на масло.

Мною добытое масло:

1.	0,2360	масла	треб.	0,12166 J;	1,0	м.	треб.	0,515 J
2.	0,2262	"	"	0,11534 J;	1,0	"	"	0,510 J
3.	0,2737	"	"	0,1422 J;	1,0	"	"	0,519 J
4.	0,2404	"	"	0,13804 J;	1,0	"	"	0,515 J
5.	0,2333	"	"	0,118748 J;	1,0	"	"	0,509 J

Среднее 1,0 м. треб. 0,515 J.

Масло фирмы „Штоль и Шмидтъ“.

1.	0,249	масла	треб.	0,1785 J;	1,0	мас.	треб.	0,717 J
2.	0,2185	"	"	0,15458 J;	1,0	"	"	0,713 J
3.	0,233	"	"	0,16638 J;	1,0	"	"	0,714 J
4.	0,2437	"	"	0,17448 J;	1,0	"	"	0,716 J
5.	0,2255	"	"	0,16192 J;	1,0	"	"	0,718 J

Среднее 1,0 мас. треб. 0,715 J.

Масло фирмы „Меркль“.

1.	0,1905	масла	треб.	0,23205 J;	1,0	мас.	треб.	1,218 J
2.	0,3038	"	"	0,362355 J;	1,0	"	"	1,192 J
3.	0,2934	"	"	0,35298 J;	1,0	"	"	1,203 J
4.	0,3123	"	"	0,379448 J;	1,0	"	"	1,215 J
5.	0,2346	"	"	0,281042 J;	1,0	"	"	1,198 J

Среднее 1,0 мас. треб. 1,205 J.

Эти числа представляют общее количество присоединеннаго іода (substitutionis). Какъ оно распределяется на отдѣльныя составныя части эфирнаго масла, — объ этомъ рѣчь будетъ впереди.

Бромъ въ водѣ энергически дѣйствуетъ на всѣ три сорта масла, причемъ масло падаетъ въ видѣ зеленоватыхъ

IV\*

капель на дно сосуда. Въ водѣ можно было доказать присутствіе бромистаго водорода.

Для выдѣленія танацетона были ниже приводимыя количества масла смѣшаны съ 20 ссм. 27,5 % раствора кислаго сѣрнистокислаго натра и 40 ссм. 96° алкоголя. Смѣсь, для выдѣленія танацетона, оставлялась, при частомъ взбалтываніи, въ продолженіе трехъ сутокъ въ хорошо закрытыхъ сосудахъ. Образовавшіяся прекрасныя, вполне бѣлыя кристаллическія чешуйки, подобныя нафталину, я собралъ въ воронкѣ надъ стеклянной ватой, промылъ сперва алкоголемъ, содержащимъ эфиръ (2:1), а потомъ чистымъ эфиромъ. Чешуйки, высушенныя приблизительно при 35°, были взвѣшены. Скорость выдѣленія танацетона (подъ вліяніемъ раствора кислаго сѣрнистокислаго Na) и видъ его въ разныхъ сортахъ эфирнаго масла нѣсколько отличаются другъ отъ друга.

Такъ, напримѣръ, масло фирмы Мерка послѣ взбалтыванія смѣси выдѣляетъ маслянистый слой, который опускается на дно сосуда въ видѣ капель, содержащихъ тяжелые кристаллы. Масло Штоль и Шмидта при смѣшиваніи даетъ точнасть прозрачную жидкость, выдѣляющую черезъ нѣкоторое время танацетонъ. Мое масло въ этомъ отношеніи похоже на масло фирмы Шмидта.

Результаты количественнаго анализа слѣдующіе.

Масло фирмы „Меркъ“.

1.	9,208	масла дали	9,726	танацет.	=	105,6	%
2.	9,201	„	„	9,6859	натр.	=	105,27 „
3.	9,206	„	„	9,6858	сульфит.	=	105,21 „
							Среднее = 105,36 %.

При сжиганіи этого соединенія въ платиновомъ тиглѣ, послѣ обработки крѣпкой сѣрной кислотой, хлористымъ баріемъ и углекислымъ амоніемъ, съ цѣлю опредѣленія натрія, были получены слѣд. количества NaCl.

1.	1,0210 танацетон-	дали	0,2564 NaCl	=	25,112 %
2.	1,2027 натріум.-	"	0,3203 NaCl	=	26,565 "
3.	1,2365 бисульфита	"	0,3252 NaCl	=	26,292 "
					Среднее = 25,989 %.

Изъ этого вычисляется отношеніе танацетона и  $\text{NaHSO}_3$ , вступающихъ въ соединеніе какъ 55,34 : 44,66.

Слѣдов., масло содержитъ 58,31 % танацетона.

Масло фирмы „Штоль и Шмидтъ.“

1.	9,2374 масла дали	9,0838 танаце-	=	98,31 %
2.	9,2156 "	" 9,0835 топъ-натр.-	=	98,56 "
3.	9,2315 "	" 9,0938 бисульфита	=	98,15 "
				Среднее = 98,46 %

Ерго, въ 100 частяхъ масла 54,49 частей танацетона.

Мною добытое масло.

1.	4,5810 масла дали	6,3285 танацет.-	=	138,14 %
2.	4,3574 "	" 6,0666 натр.-	=	139,23 "
3.	4,4913 "	" 6,2646 сульфита	=	139,48 "
				Среднее = 138,83 %

Ерго, въ 100 част. масла 76,83 част. танацетона.

Элементарный анализъ танацетона.

1.	0,5190 танацет.	дали	0,4875 $\text{H}_2\text{O}$	=	10,435 % Н
2.	0,4673 "	"	0,4380 $\text{H}_2\text{O}$	=	10,41 " "
3.	0,4875 "	"	0,4502 $\text{H}_2\text{O}$	=	10,26 " "
4.	0,3933 "	"	0,3621 $\text{H}_2\text{O}$	=	10,23 " "

1.	0,5190 танацет.	дали	1,5013 $\text{CO}_2$	=	78,89 % С
2.	0,4673 "	"	1,3443 $\text{CO}_2$	=	78,45 " "
3.	0,4875 "	"	1,3983 $\text{CO}_2$	=	78,20 " "
4.	0,3933 "	"	1,1226 $\text{CO}_2$	=	77,84 " "

Изъ данныхъ вычисляется формула :



которая требуетъ :

78,94 % С и 10,52 % Н

Для разложенія двойного соединенія танацетона и кис-

лаго сѣрнистокислаго натра я прокипятить кристаллы въ слабомъ растворѣ углекислаго натра, выдѣлившееся масло собралъ и перегналъ съ водяными парами. Безцвѣтное масло было высушено надъ хлористымъ кальціемъ и профильтровано черезъ бумагу. Оно послужило матеріаломъ для элементарнаго анализа и опредѣленія физическихъ и химическихъ свойствъ.

Удѣльный вѣсъ танацетона при  $15^{\circ}$  С. — 0,918; точка кипяченія у  $199^{\circ}$  С. Плоскость поляризаціи вращается направо на  $10,5^{\circ}$  — въ 10% эфирномъ растворѣ, при высотѣ столба въ 120 mm.

Онъ представляетъ безцвѣтную жидкость, имѣющую слабый запахъ, подобный камфорѣ; растворяется во вѣхъ отношеніяхъ въ эфирѣ, алкогольѣ и хлороформѣ. При нагреваніи въ продолженіе 20 час. на паровой банѣ съ крѣпкимъ воднымъ растворомъ ѣдкаго натра (1:2) танацетонъ не измѣняется. Амміачный растворъ азотнокислаго серебра возстановляется при нагреваніи и присутствіи алкоголя. Іодъ не соединяется съ танацетономъ.

Попытка произвести омыленіе масла, при нагреваніи на паровой банѣ въ продолженіе  $\frac{1}{2}$  часа съ  $\frac{1}{2}$  нормальнымъ алкогольнымъ растворомъ ѣдкаго калия, осталась безъ успѣха. Измѣненіе масла однакожъ произошло при нагреваніи его съ крѣпкимъ воднымъ растворомъ ѣдкаго натрія (1:2). Масло побурѣло и издавало при семъ сильный запахъ ментола. Тотъ-же запахъ появился и при нагреваніи его съ воднымъ растворомъ ѣдкаго барія (1:20). Преимущество послѣдняго реактива состоитъ въ томъ, что масло гораздо менѣе бурфетъ. Послѣ кипяченія эфирнаго масла съ крѣпкимъ растворомъ ѣдкаго натра я разбавилъ полученный продуктъ водой, остатокъ же эфирнаго масла перегналъ и отдѣлилъ образовавшуюся смолистую массу пропусканіемъ черезъ стеклянную вату. Потомъ было прибавлено въ избытокъ разбавленной сѣрной кислоты, причемъ жидкость сильно помутнѣла и выдѣлила смолистую массу.

Часть этой жидкости я подвергъ перегонкѣ. Въ перегнанной части можно было доказать присутствіе янтарной кислоты. Другую часть мутной жидкости я выполоскалъ эфиромъ. Въ желтомъ остаткѣ отъ промывного эфира были замѣтны свѣтлые призматическіе кристаллы, легко растворимые въ водѣ. Фильтрованный растворъ ихъ далъ всѣ реакціи на янтарную кислоту. Количество янтарной кислоты въ перегонѣ и въ эфирной вытяжкѣ-было значительно.

Такой же результатъ я получилъ при дѣйствіи воднаго раствора ѣдкаго барія (1 : 20) на эфирное масло. Реакція произошла безъ измѣненія цвѣта, такъ какъ образованіе бурыхъ продуктовъ почти отсутствовало. Двѣ капли такимъ образомъ обработаннаго масла, растворенныя въ 10 см. хлороформа, даютъ, по прибавленіи маленькаго количества іода, черезъ нѣкоторое время прекрасное розовое, фіолетовое, потомъ интенсивно-голубое окрашиваніе, переходящее черезъ нѣкоторое время въ чисто зеленое. Это окрашиваніе опять измѣняется внослѣдствіи въ бурозеленое. Слабое нагреваніе ускоряетъ реакцію. Таковая реакція свойственна и ментолу.

Нужно было теперь узнать, не содержится ли и свободный ментоль въ эфирномъ маслѣ низмы. Произведенные опыты показали, что чистое, мною добытое масло, растворенное въ хлороформѣ, даетъ по прибавленіи іода черезъ нѣкоторое время темно-фіолетовое окрашиваніе, но нечистое и не переходящее въ синее.

Масло фирмы „Нтоль и Шмидтъ“ даетъ съ іодомъ въ хлороформѣ великолѣпное красновато-оранжевое окрашиваніе, которое постепенно темнѣетъ. Синяго окрашиванія не получается. Масло фирмы „Меркъ“ даетъ свойственный ментолу переливъ цвѣтовъ, который однако менѣе интенсивенъ и позже наступаетъ, чѣмъ у того же масла, обработаннаго ѣдкимъ баріемъ.

Изъ полученныхъ фактовъ я заключаю, что въ эфир-



номъ маслѣ нижмы находится ментолъ, вѣроятно, въ эфирномъ соединеніи съ янтарной кислотой.

Чтобы опредѣлить количество отщепленной ѣдкимъ натромъ янтарной кислоты, я оставилъ опредѣленные количества эфирнаго масла съ крѣпкимъ воднымъ растворомъ ѣдкаго натра (1:2) въ продолженіе сутокъ на водяной банѣ. Послѣ этого срока продуктъ реакціи былъ разбавленъ водою и масло перегнано съ водяными парами. Затѣмъ, смѣсь была пересыщена соляной кислотой, и выдѣленная смола отфильтрована. Въ полученной безцвѣтной жидкости янтарная кислота была осаждена хлористымъ баріемъ амміакомъ и алкоголемъ. Собранный янтарно-кислый барій, хорошо промытый, былъ превращенъ прокаливаніемъ въ углекислый и сѣрной кислотой — въ сѣрно-кислый барій.

4,53 мною добытаго масла дали 16,24% янтарно-кислаго барія = 7,46% янтарной кислоты; 9,13 масла изъ торговаго дома Штоль и Шмидта дали 18,88% янтарно-кислаго барія = 8,68% янтарной кислоты. Изъ 9,05 масла торговаго дома Мерка получилось 4,76% янтарно-кислаго барія = 2,16% янтарной кислоты.

Этимъ количествамъ янтарной кислоты соответствуютъ слѣдующія количества эфирнаго соединенія ментола и янтарной кислоты.

Масло, добытое мною содержало	22,86%
Масло фирмы „Штоль и Шмидтъ“	26,58 „
Масло фирмы „Меркъ“ содержало	6,62 „

## 10. Смола.

Количество свободной смолы я опредѣлилъ постепеннымъ извлеченіемъ различными растворителями. Эфирный экстрактъ цвѣтовъ, въ который переходитъ и свободная смола, я обработалъ петролейнымъ эфиромъ, для удаленія растительнаго жира; потомъ растворилъ остатокъ въ маломъ количествѣ 96° алкоголя и растворъ разбавилъ боль-

шимъ количествомъ холодной воды. Выдѣленную смолу я собралъ на взвѣшенномъ фильтрѣ, промылъ, высушилъ и взвѣсилъ.

1.	5,730	цвѣт. дали	0,1344	=	2,345 %
2.	6,643	" "	0,1404	=	2,11 "
3.	4,839	" "	0,1189	=	2,477 "
			Среднее	2,31	%

Свѣжая смола, выдѣленная изложеннымъ способомъ, размягчается въ горячей водѣ, превращаясь въ масляныя капли. Высушенная же и обезвоженная она хрупка и точка плавленія ея гораздо выше. При обработкѣ животнымъ углемъ въ алкогольномъ растворѣ она становится свѣтложелтой. Смола имѣетъ горькій вкусъ и растворяется въ ѣдкихъ и углекислыхъ щелочахъ желтымъ цвѣтомъ.

Смола, обработанная животнымъ углемъ послужила мнѣ матеріаломъ для дальнѣйшихъ изслѣдованій: для опредѣленія іоднаго числа, числа кислотнаго омыленія и тѣхъ продуктовъ разложенія смолы, которые получаютъ при сухой перегонкѣ ея въ сферѣ водорода, при сплавленіи съ ѣдкимъ калиемъ, перегонкѣ съ 12% соляной кислотой и при окисленіи азотной кислотой.

Опредѣленіе іоднаго числа произведено одновременно и при такой же обстановкѣ, какъ и опредѣленіе числа іода въ жирѣ. Оказалось, что

1.	0,1308	смолы треб.	0,10795 J;	1,0	см. тр.	0,825 J
2.	0,3234	" "	0,28688 J;	1,0	" "	0,887 "
3.	0,3898	" "	0,33135 J;	1,0	" "	0,850 "
			Среднее	1,0	см. тр.	0,854 J

#### Число кислотное и омыленія.

Прямое опредѣленіе при помощи титрованія ѣдкимъ натріемъ дало неточный результатъ. Алкогольный растворъ смолы, вслѣдствіе прибавленія ѣдкаго натрія, становится темнѣе, такъ что весьма трудно прослѣдить конецъ реакціи. Чтобы избѣжать этого недостатка, я приготовилъ

насыщенный смолой водный раствор ждкого натрія. Этотъ растворъ я высушилъ при  $100^{\circ}$  C. и взвѣсилъ, затѣмъ сжегъ, прибавилъ къ золѣ немного соляной кислоты и еще разъ прокалилъ. Изъ данныхъ опредѣленій было вычислено отношеніе смолы къ ждкому натрію.

1. 0,6236 натр. см. дало  $0,1058 = 16,96\%$  NaCl
  2. 0,5335 " " "  $0,0882 = 16,51$  " "
  3. 0,4761 " " "  $0,0828 = 17,39$  " "
- Среднее  $= 16,99\%$  NaCl  $= 11,72$  NaOH

отсюда видно, что на:

100 част. смолы	требуется	13,28 NaOH
100 " "	" "	18,57 KOH

Такъ какъ смола растворяется вполне и прозрачно въ примѣненномъ растворителѣ, то я позволю себѣ означить общее количество ждкого калия, употребленнаго для нейтрализаціи и омыленія, числомъ — „кислотнымъ и омыленія“.

Сухую перегонку я произвелъ слѣд. образомъ. 3,00 смолы были сплавлены въ двухъ пробирныхъ трубочкахъ и распределены равномерно по стѣнамъ. Послѣ охлажденія пробирки были разбиты, и осколки, покрытые смолой, были помещены въ реторту съ приводной трубкой для водорода. Въ сферѣ послѣдняго перегонялось зеленоватое масло, которое было собрано въ водѣ. Растворимые въ водѣ продукты обнаружилъ слѣдующія свойства: амміачный растворъ азотно-кислаго серебра былъ моментально возстановленъ на холоду. Разведенный растворъ полутораклористаго желѣза далъ скоро исчезающее окрашиваніе, которое, по прибавленіи  $\text{NH}_3$  и виннокаменной кислоты, перешло въ красно-бурое. Уксусно-кислый свинецъ съ амміакомъ произвелъ бѣлый осадокъ. По прибавленіи бромистой воды, получился аморфный осадокъ. При испытаніи на присутствіе фурфурола получились отрицательный результатъ.

Перегонка смолы съ  $12\%$  соляной кислотой должна была рѣшить вопросъ: не содержатся ли въ смолѣ сое-

диненія сахара? Въ продолженіе  $2\frac{1}{2}$  часа въ перегонѣ нельзя было констатировать присутствія фурфурола. На поверхности перегона плавало немного масляныхъ капель. Послѣ нейтрализаціи его содой, затѣмъ подкисленія уксусной кислотой и прибавленія соляно-кислаго фенолгидразина, произошло выдѣленіе, подобное фурфуролгидразину.

При сплавленіи съ тѣкшимъ калиемъ смолы, отвердѣвшей подѣ влияніемъ кипяченія съ соляной кислотой, получилось нѣсколько пирокатехива.

Оставшаяся въ ретортѣ жидкость, освобожденная отъ смолистаго вещества, была нейтрализована содой, сгущена, затѣмъ подкислена сѣрной кислотой и извлечена эфиромъ. Остатокъ эфира далъ реакціи, указывающія на присутствіе протокатеховой кислоты.

Послѣ сплавленія смолы съ тѣкшимъ натріемъ и растворенія въ разведенной сѣрной кислотѣ обнаружился сильный запахъ масляной кислоты. Этотъ растворъ былъ подвергнутъ перегонкѣ. Перегонная жидкость, послѣ прибавленія амміака, я выпарилъ на паровой банѣ досуха. Остатокъ, растворенный въ водѣ, возстановлялъ амміачный растворъ азотнокислаго серебра и далъ съ растворомъ полторахлористаго желѣза желтое окрашиваніе.

При дѣйствіи крѣпкой азотной кислоты получаютъ: во 1-хъ желтые нитропродукты, болѣею частію растворимые въ водѣ; во 2-хъ слѣды щавелевой кислоты и въ 3-хъ янтарная кислота.

## 11. Растительныя кислоты.

Отъ точнаго количественнаго опредѣленія всѣхъ находящихся въ цвѣтахъ пижмы кислотъ, какъ то: виннокаменной, лимонной, щавелевой, янтарной и яблочной, — я долженъ былъ отказаться и довольствоваться только опредѣленіемъ „aciditatis“ воднаго экстракта вообще, кромѣ того, отдѣльнымъ опредѣленіемъ трехъ первыхъ, отчасти свобод-

ныхъ и отчасти связанныхъ кислотъ. Двѣ послѣднія встрѣчаются въ маленькихъ количествахъ. О щавелевой кислотѣ нужно еще прибавить, что она встрѣчается исключительно связанной съ известью.

Aciditas была опредѣлена титрованіемъ водныхъ, экстрактовъ приготовленныхъ, на холоду и при нагреваніи (предварительно обработанныхъ животнымъ углемъ)  $\frac{1}{10}$  нормальнымъ растворомъ ѣдкаго натрія и вычислена относительно виннокаменной кислоты. Aciditas экстракта приготовленнаго на холоду изъ:

1.	6,82	цвѣтовъ соотвѣтств.	1,43	%	виннокаменн. кислоты
2.	1,52	"	1,40	"	"
3.	3,00	"	1,42	"	"
Среднее			1,42	%	

Aciditas экстракта приготовленнаго при нагреваніи изъ:

1.	5,00	цвѣтовъ соотвѣтств.	1,725	%	виннокамен. кислоты
2.	6,84	"	1,53	"	"
3.	6,84	"	1,546	"	"
Среднее			1,6	%	

Общее количество виннокаменной и лимонной кислотъ опредѣлено было въ экстрактѣ, приготовленномъ извлеченіемъ посредствомъ 1 % раствора уксусной кислоты, нейтрализованномъ содой и обработанномъ животнымъ углемъ. Для выдѣленія употреблялись уксуснокислая известь и известковая вода. На холоду выпадаютъ виннокислая известь и фосфаты щелочныхъ земель. Чтобы опредѣлить известь, соотвѣтствующую виннокаменной кислотѣ, я собралъ осадокъ, промылъ его, высушилъ и сжегъ. Точно взвѣшенную золу растворилъ я въ соляной кислотѣ и изъ этого раствора выдѣлилъ амміакомъ фосфаты, которые были собраны, промыты, высушены, прокалены и точно взвѣшены. Разность показываетъ количество извести, соотвѣтствующей виннокаменной кислотѣ.

- |    |       |         |      |         |   |       |   |                   |
|----|-------|---------|------|---------|---|-------|---|-------------------|
| 1. | 2,960 | цвѣтовъ | дали | 0,0165  | = | 0,557 | % | виннокам. кислотъ |
| 2. | 2,960 | "       | "    | 0,0146  | = | 0,490 | " | соотвѣтствующей.  |
| 3. | 3,546 | "       | "    | 0,0169  | = | 0,473 | " | CaO.              |
|    |       |         |      | Среднее | = | 0,507 | % | CaO.              |

Слѣдов., въ 100 част. цвѣтовъ содержится 1,358 частей виннокаменной кислоты.

Для выдѣленія лимоннокислой извести жидкость, послѣ освобожденія отъ виннокислой извести и фосфатовъ, была пагрѣта въ продолженіе  $\frac{1}{2}$  часа до кипѣнія. Выдѣлившійся осадокъ былъ промытъ и прокаливаніемъ превращенъ въ окись извести.

- |    |       |         |      |         |   |        |   |               |
|----|-------|---------|------|---------|---|--------|---|---------------|
| 1. | 2,960 | цвѣтовъ | дали | 0,0033  | = | 0,111  | % | лимонной кис- |
| 2. | 2,960 | "       | "    | 0,0028  | = | 0,094  | " | лотъ соотвѣт- |
| 3. | 3,546 | "       | "    | 0,0046  | = | 0,127  | " | ствующей CaO. |
|    |       |         |      | Среднее | = | 0,1106 | % |               |

Ergo, въ 100 част. цвѣтовъ содержится 0,414 част. лимонной кислоты.

Щавелевая кислота опредѣляется изъ количества извести, остающейся въ цвѣтахъ послѣ извлеченія ихъ уксусной кислотой (4 %).

- |    |        |         |           |         |   |       |   |     |
|----|--------|---------|-----------|---------|---|-------|---|-----|
| 1. | 10,354 | цвѣтовъ | содержали | 0,0512  | = | 0,493 | % | CaO |
| 2. | 12,743 | "       | "         | 0,0602  | = | 0,455 | " | "   |
| 3. | 12,124 | "       | "         | 0,0604  | = | 0,498 | " | "   |
|    |        |         |           | Среднее | = | 0,482 | % | CaO |

Ergo въ 100 част. цвѣтовъ 1,084 част. щавелевой кислоты.

Достойно вниманія еще то, что кислоты, выдѣленные свинцомъ и обезцвѣченныя животнымъ углемъ, вращаютъ плоскость поляризованнаго свѣта направо.

### Малоизвѣстныя вещества.

Первое мѣсто въ этомъ отношеніи занимаетъ горькое вещество цвѣтовъ. Горькому веществу слѣдуетъ приписать,

какъ это увидимъ далѣе, главное фізіологическое дѣйствіе пижмы.

Многими авторами были сдѣланы попытки получить это вещество въ чистомъ видѣ. На сколько эти попытки удачны, можно отчасти судить изъ приведенной мною литературной части. Танацетинъ Гомола и Лепига, по моему, продукты расщепленія горькаго вещества пижмы. Я же предполагаю, что горькое вещество, полученное мною, есть продуктъ безусловно болѣе чистый, и индивидуальныя его свойства болѣе рѣзко выражены, чѣмъ у горькаго вещества, выдѣленнаго моими предшественниками, результаты и методы добыванія горькаго вещества которыхъ я изложилъ въ литературной части. Лучшіе результаты моихъ изслѣдованій я приписываю болѣе точному методу, по которому я работалъ и который оказывается гораздо болѣе цѣлесообразнымъ. Этотъ методъ заключается въ слѣдующемъ.

5 К<sup>0</sup> мелкоистолченныхъ цвѣтковь извлекаются въ переклаторѣ эфиромъ. Въ этотъ растворитель переходятъ: растительный жиръ, эфирное масло, красящія вещества, смола и, наконецъ, горькое вещество. Чтобы удалить изъ эфирнаго экстракта жиръ, эфирное масло и нѣкоторыя красящія вещества, нужно обработать экстрактъ горячимъ петролейнымъ эфиромъ и оставить въ покое на трое сутокъ при обыкновенной температурѣ для осажденія смолы и горькаго вещества. Эти вещества, какъ не растворимы въ петролейномъ эфирѣ, растворяются въ небольшомъ избыткѣ 96<sup>0</sup> алкоголя. Алкогольный растворъ потомъ разбавляется 5 К<sup>0</sup> холодной воды. Послѣ отфильтрованія смолы и красящихъ веществъ почти безцвѣтный растворъ горькаго вещества выпаривается при 70<sup>0</sup> С до густоты сиропа. Къ концу выпариванія образуются масляныя капли. Для очищенія горькое вещество растворяется въ 3 К<sup>0</sup> воды, фильтруется и снова выпаривается при 70<sup>0</sup> С.

Такимъ образомъ полученное вещество представляетъ, съ 15% воды, густую, бурую, весьма горькаго вкуса массу.

Горькій вкусъ соотвѣтствуютъ вполне вкусу освобожденныхъ отъ эфирнаго масла цвѣтовъ.

Скорѣе и болѣе точные результаты получаются по слѣдующему способу, которымъ я и пользовался при количественномъ опредѣленіи горькаго вещества.

Къ эфирному экстракту прибавляется достаточное количество воды, въ которую при выпариваніи эфира переходитъ только горькое вещество, а жиръ, эфирное масло, смола и красящія вещества остаются нерастворенными и плаваютъ на поверхности жидкости. По удаленіи этихъ веществъ слѣдуетъ только выпарить жидкость, чтобы получить свѣтло-желтое горькое вещество.

1.	26,387	цвѣтовъ	дало	0,3229	горькаго вещества	=	1,22	%
2.	18,343	"	"	0,2405	"	"	=	1,31 "
3.	30,058	"	"	0,3608	"	"	=	1,20 "
								Среднее 1,24 %

Горькое вещество добытое мною легко растворяется въ 96° алкогольъ, хлороформъ; труднѣе въ обыкновенномъ эфирѣ и водѣ; совсѣмъ нерастворимо оно въ петролейномъ эфирѣ и сѣрнистомъ углеродѣ. Углекислыя и ѣдкія щелочи легко растворяютъ его желтымъ цвѣтомъ.

Если водный растворъ горькаго вещества выпарить до суха и потомъ опять растворить въ водѣ, то оказывается, что растворенію подвергается не все вещество; нѣкоторая часть не растворяется. Если, далѣе, этотъ остатокъ отфильтровать, а растворъ снова выпарить, то опять извѣстное количество горькаго вещества перейдетъ въ нерастворимое состояніе. Продолжая выпариваніе и послѣдовательное раствореніе, можно, наконецъ, перевести въ нерастворимое состояніе всю массу горькаго вещества, которое при этомъ почти совершенно теряетъ свой интенсивно горькій вкусъ. Горькое вещество, сдѣлавшееся нерастворимымъ въ водѣ, растворяется, однако, въ алкогольѣ, углекислыхъ и ѣдкихъ щелочахъ; цвѣтъ растворовъ желтый. Если же неотфильт-



тровать постоянно нерастворимой части, то не удастся перевести всей массы въ нерастворимую форму.

Горячій водный растворъ горькаго вещества при взбалтываніи съ чистымъ животнымъ углемъ вполне теряетъ горькій вкусъ. При кипяченіи съ магнезіальнымъ молокомъ тоже исчезаетъ горькій вкусъ. Уксусно-кислый свинецъ непроизводитъ въ водномъ растворѣ никакого осажденія. По прибавленіи сюда амміака получается свѣтло-бурый осадокъ. Тѣдкій барій и известковая вода прямо осаждаютъ горькое вещество, но только въ концентрированномъ растворѣ. Уксусно-кислая мѣдь образуетъ обильный осадокъ.

Амміачный растворъ азотно-кислаго серебра возстановляется горькимъ веществомъ только при кипяченіи. Смѣсь растворовъ полуторахлористаго желѣза и красной кровяной соли окрашивается въ интенсивно зеленый цвѣтъ. При кипяченіи съ 11 0/о соляной кислотой перегоняются слѣды свѣтлаго масла, и въ колбѣ выдѣляется бурая масса. Въ перегонѣ нельзя доказать присутствія фурфурола. Изъ продукта, оставшагося въ ретортѣ, послѣ удаленія бурой массы, нейтрализаціи содой и подкисленія сѣрной кислотой, выполаскивается эфиромъ вещество, которое возстановляетъ амміачный растворъ азотно-кислаго серебра при нагреваніи. Разведенный растворъ полуторахлористаго желѣза вызываетъ зеленое окрашиваніе, не переходящее въ красно-бурое. Водный растворъ, по прибавленіи тѣдкихъ щелочей, темнѣетъ; но сильнаго измѣненія цвѣта, какъ у пирокатехина, не получается. Итакъ, здѣсь, по всей вѣроятности, отщеплена протокатеховая кислота. Бурая масса, выдѣляющаяся при кипяченіи, даетъ при сплавленіи съ тѣдкимъ калиемъ пирокатехинъ.

Сухая перегонка горькаго вещества дала бурый продуктъ, который, собранный въ приемникъ съ водой, частью плавалъ на поверхности воды, частью опустился на дно сосуда и придавъ водѣ горькій вкусъ и сильный запахъ масляной кислоты. Пропѣженная горькая жидкость воз-

становливала на холоду амміачний розвортъ азотнокислаго сребра. Разведенный розвортъ полторахлористаго желѣза дасть зеленое, скоро исчезающее окрашиваніе жидкости; по прибавленіи же къ ней  $\text{NH}_3$  и виннокислой кислоты получилось красно-фіолетовое окрашиваніе. Уксуснокислый свинець въ присутствіи амміака не производитъ никакого осадка. Бромная вода давала бѣлый осадокъ. Реакція для доказательства въ сухомъ перегонѣ фурфурола дала отрицательный результатъ. Послѣ сплавленія горькаго вещества съ  $\text{NaOH}$  и разложенія сплава  $\text{H}_2\text{SO}_4$  появился запахъ масляной кислоты.

При окисленіи горькаго вещества азотной кислотой получились значительныя количества щавелевой и янтарной кислотъ, вѣроятно, изъ масляной кислоты.

При прибавленіи  $\frac{1}{2}$  нормального алкогольнаго раствора ѣдкаго натра къ раствору горькаго вещества и нагреваніи появляются значительная зеленая флуоресценція и свѣтло-бурый осадокъ. Оба они исчезаютъ при нейтрализаціи избытка щелочи соляной кислотой.

1. 0,4187 горьк. вещ. треб.	0,0435512 $\text{NaHO}$ ;	$1,0 \approx 0,104$	$\text{NaOH}$
2. 0,4477   "   "   "	0,0456652   "   "	$1,0 = 0,102$	"
3. 0,3721   "   "   "	0,0479062   "   "	$1,0 \approx 0,151$	"
Среднее $1,0 = 0,119 \text{ NaOH}$			

Іодное число было опредѣлено, какъ въ жирѣ. Послѣ двухсуточного вліянія іода требовали:

1. 0,1049 горьк. вещ.	0,059976 $\text{J}$ ;	$1,0 = 2,571$	$\text{J}$
2. 0,1968   "   "   "	0,089299   "   "	$1,0 = 0,499$	"
3. 0,1121   "   "   "	0,052777   "   "	$1,0 = 0,560$	"
Среднее $1,0 = 0,543 \text{ J}$			

Для элементарнаго анализа примѣнялось горькое вещество, хорошо растворимое въ хлороформѣ. Оно было сушено 2 недѣли при  $100^\circ \text{C}$  и потомъ 3 недѣли надъ сѣрной кислотой подъ воздушнымъ насосомъ.

При опредѣленіи золы получилось 0,396%  $\text{CaO}$

По вычету золы давали:

1.	0,2688 танацетина	0,1768 H <sub>2</sub> O	=	7,19	% Н
2.	0,4302	"	0,2777	"	= 7,17 " "
3.	0,3629	"	0,2385	"	= 7,18 " "
4.	0,3967	"	0,2444	"	= 7,17 " "

1.	0,2688 танацетина	0,6404 CO <sub>2</sub>	=	64,98	% С
2.	0,4301	"	1,0380	"	= 64,27 " "
3.	0,3629	"	0,8620	"	= 64,78 " "
4.	0,3967	"	0,9475	"	= 64,91 " "

Изъ данныхъ получается формула:



которая требуетъ

64,28 % С и 7,14 % Н.

### 13. Постепенное извлеченіе.

Постепенное извлеченіе должно служить для выясненія вопроса: въ какомъ именно видѣ наиболѣе цѣлесообразно примѣнять цвѣты пижмы для фармакологическихъ цѣлей?

При моихъ изслѣдованіяхъ растворителями служили: вода, алкоголь, этиловый эфиръ и бензинъ. Растворители эти были примѣнены въ различномъ порядкѣ:

1) вода, алкоголь, бензинъ.

2) бензинъ, эфиръ, алкоголь, вода.

Придерживаясь перваго порядка, я извлекъ 9,00 цвѣтовъ дистиллированной водой при 15° С въ стеклянномъ перколяторѣ. Послѣ того какъ экстрактъ былъ сушенъ въ продолженіе 2½ часа при 100° С, вѣсъ его равнялся 2,03, или 22,55 % взятаго количества цвѣтовъ. Сдѣлавъ еще нѣсколько опредѣленій въ этомъ родѣ, я установилъ, что вода извлекаетъ въ среднемъ 21,38 % экстр. изъ цвѣтовъ. Если изъ этого числа вычесть количество золы, извлекаемой вмѣстѣ съ другими веществами и составляющей 4,95 %, то на органическія — придется 16,43 %. Это коли-

чество распределяется слѣдующимъ образомъ на отдѣльныя составныя части цвѣтовъ иныямы:

Сахара	2,86 ‰
Иныхъ углеводовъ	1,50 „
Слизей	1,30 „
Бѣлковыхъ веществъ	2,91 „
Таннина	4,18 „
Эфирнаго масла	слѣды
Красящихъ веществъ	---
Растительныхъ кислотъ	1,52 „
Горькаго вещества	1,24 „
Смолы (связ.)	слѣды
Зола	4,95 „

Остатокъ цвѣтовъ, оставшійся послѣ извлеченія водою, подвергнуть былъ извлеченію 96<sup>о</sup> алкоголемъ. Полученный экстрактъ былъ просушенъ при 100<sup>о</sup> С, послѣ чего вѣсъ его равнялся 0,3842. Слѣдовательно, на 100 вѣсовыхъ единицъ цвѣтовъ приходится 4,27 единицъ алкогольнаго экстракта.

Послѣдній состоитъ болѣею частью изъ смолы, жира, фитостеарина, красящихъ веществъ, хлорофилла, флорафена и смолистаго мыла (Harzseife)

Извлеченіе остатка цвѣтовъ эфиромъ дало 0,1465 экстракта, такъ что на сто частей цвѣтовъ приходится 1,63 части свѣтло-желтой, воскоподобной экстракционной массы, половина которой выдѣлилась въ иголко-образныхъ кристаллахъ.

Примѣняя растворители въ обратномъ порядкѣ, я извлекъ 5,86 цвѣтовъ петролевымъ эфиромъ, причемъ получился экстрактъ вѣсомъ въ 0,1248, что составляетъ 2,13 ‰. Онъ состоитъ изъ эфирнаго масла, растительнаго жира и немного хлорофилла.

Остатокъ цвѣтовъ далъ 0,252 эфирнаго экстракта, такъ что на 100 частей цвѣтовъ приходится 4,3 части экстракта, состоящаго изъ горькаго вещества, смолы и воскоподобной массы.

96° алкоголемъ извлеклось 0,1178 органическихъ веществъ, состоящихъ изъ: смолистаго мыла, флорафена, малого количества танина и сахара. На 100 част. цвѣтовъ 2,01 части экстракта.

Горячей водой, наконецъ, получается изъ послѣдняго остатка цвѣтовъ темный экстрактъ, равный по вѣсу 1,3445. Итакъ, на 100 частей цвѣтовъ — 22,94 частей экстракта.

Здѣсь будетъ уместно еще упомянуть, что водный экстрактъ приготовленный нагреваніемъ различается тѣмъ отъ приготовленнаго на холоду, что въ первомъ находится значительное количество смолянаго мыла. Смоляныя кислоты выдѣляются по прибавленіи разведенной соляной кислоты. Количество ихъ составляетъ въ цвѣтахъ 1 0/0, а въ экстрактъ 4 0/0.

#### 14. Таблица.

Въ 100 частяхъ цвѣтовъ шикмы содержится:

1.	Влагн	11,33
2.	Зола	8,57
3.	Клетчатка	21,35
4.	Сахара	2,86
5.	Нѣхъ углеводовъ	30,62
6.	Бѣлковхъ веществъ	10,62
7.	Растительныхъ кислотъ	2,86
8.	Растительнаго жира	2,13
9.	Дубильнаго вещества	4,78
10.	Эфирнаго масла	0,30
11.	Смола	2,31
12.	Таналетина	1,24

Всего 98,97.

## Фармакологическая часть.

### Литература.

Историческо-географическія свѣдѣнія заимствованы изъ диссертации Васиція Димича. Дерптъ-Юрьевъ 1889 г. 7)

Нижма у эстонцевъ извѣстное глистогонное средство: употребляютъ не безъ успѣха цвѣты и листья. И Парпура причисляетъ нижму къ специфическимъ средствамъ отъ глистовъ. Въ Полтавской губ. прикладываютъ теплый отваръ нижмы въ видѣ компресса на животъ роженицъ съ цѣлю устраненія ложныхъ сокращеній матки. Отваръ свѣжихъ листьевъ и цвѣтовъ употребляется при задержкѣ менструаций. Отваръ сушеныхъ листьевъ съ молокомъ примѣняется въ видѣ клизмы для удаленія глиствъ. На Кавказѣ *Tanacet. vulg.* входитъ въ составъ одной мази, употребляемой для леченія ранъ. По сообщенію Кребеля 8) нижма употребляется не только какъ глистогонное, но и при задержкѣ менструаций. Въ Tobольской губ. примѣняютъ отваръ отъ глиствъ, а добытый свѣжій сокъ нашего растенія какъ наружное средство для заживленія ранъ. Въ Олонцкой губ. *Tanacet. vulg.* славится, какъ отличное средство при лихорадкѣ и желтухѣ. Въ Пермской губ. даютъ отваръ корня нижмы при желтухѣ и глистахъ. Послѣ пріема, говорятъ, наступаетъ сонливость. По Аненкову 9) во многихъ мѣстностяхъ нижма употребляется противъ головной боли, глиствъ, желтухи и, между прочимъ, противъ собачьяго бѣшенства. Отваръ цвѣтовъ часто употребляется въ видѣ напитка при страданіяхъ кишечника. Исслѣдованія Masoin'a, (изъ учебника Hilger-Huse-

та и п'я <sup>10)</sup> касающіяся дѣйствія *Ol. tanacetī* на лягушекъ и теплокровныхъ, показываютъ ядовитость этого эфирнаго масла при вдыханіи и введеніи въ желудокъ. Если кролику вводитъ каждыя полчаса два раза по 1,0 или каждыи часъ три раза по 1,5, то наступаетъ смерть черезъ 3 resp. 16 часовъ. Вдыханіе вызываетъ у лягушекъ безчувствіе (*Torpor*), суженіе зрачковъ, расслабленіе мышцъ; уничтожаетъ чувствительность и сильно понижаетъ раздражимость двигательныхъ нервовъ электричествомъ. Одна капля, помѣщенная на языкъ у этихъ животныхъ оказываетъ смертельное дѣйствіе въ теченіе 10 минутъ, сильно понижая при этомъ число сердечныхъ сокращеній. Если средство примѣнялось прямо на сердце, то и тутъ замѣчалось сильное замедленіе сердечныхъ сокращеній. И у кроликовъ наступали: параличъ, сильное пониженіе чувствительности и сердцебиенія, судороги же и измѣненіе дыханія отсутствовали. Результаты *Masoin'a* <sup>12)</sup>, впрочемъ, можетъ быть, вследствие одновременнаго введенія алкоголя не совпадаютъ ни съ опытами *Putzeys'a* относительно дѣйствія на животныхъ главной составной части эфирнаго масла танацетилгидрура, ни съ явленіями, которыя неоднократно наблюдались въ Америкѣ у женщинъ, принявшихъ большія дозы *Ol. tanacetī*, съ цѣлью аборта или какъ *Emmenagogum*. По этимъ наблюденіямъ масло пиямы принадлежитъ къ средствамъ, дѣйствующимъ на судорожныя центры мозга. Ядовитость масла для человека, слѣдовательно, повидимому, значительна. Уже 1½ чайныхъ ложки вызываютъ смерть въ теченіе двухъ часовъ; при большихъ дозахъ она, впрочемъ, можетъ наступить и позже, напр., при приѣмѣ 34 грам. (*Dalton* <sup>13)</sup>) въ 3½ часа. Уже 1 чайная ложка можетъ вызвать бурные признаки отравленія (*Spraulding* <sup>14)</sup>)

Главнѣйшія явленія, въ большинствѣ случаевъ, состояли въ неоднократныхъ тоническихъ и клоническихъ конвульсіяхъ, сопряженныхъ въ смертельныхъ случаяхъ съ покрасненіемъ лица, полной безсознательностью, расшире-

ніемъ зрачковъ, хрипоподобнымъ дыханіемъ, учащеніемъ пульса и тризмомъ. Въ томъ случаѣ, который наблюдалъ Spraulding, лицо было блѣдное, но сознаніе не потеряно. По опытамъ одного американскаго врача (Schmidt Jahr. Bericht)<sup>15)</sup>, который производитъ эти опыты на самомъ себѣ, *Ol. tanacet.* въ малыхъ дозахъ вызываетъ веселое настроеніе духа, въ большихъ дозахъ дѣйствуетъ наркотически и вызываетъ понось.

При вскрытіи трупа запахъ масла довольно ясно чувствуется въ грудной и брюшной полостяхъ, равнымъ образомъ и въ серозной жидкости сердца. Лѣвый желудочекъ находится въ сокращенномъ состояніи; слизистая оболочка желудка набухла, рыхла размягчена и красноватаго цвѣта (Dalton)<sup>16)</sup>. Аборта, повидному, ни въ одномъ случаѣ не послѣдовало, когда принималось *ol. tanacet.*, и дѣйствіе масла нижемы, какъ *Emmenagogum*, которое приписываютъ ему въ Соединенныхъ Штатахъ, поэтому сомнительно. У насъ употребляютъ *Ol. tanacet.* внутри въ дозахъ 1—4 капель, или для втиранія въ животъ, также въ видѣ клизмы, какъ средство противъ глисть. По Putzeys'y<sup>17)</sup> тапацетилидрюръ дѣйствуетъ подобно камфорѣ, только влияние на кровообращеніе выражено не въ столь сильной степени. Лигуники теряютъ сперва способность произвольныхъ движеній, потомъ, безъ предварительныхъ судорогъ, наступаетъ и параличъ чувствительныхъ нервовъ. На мышцы параличъ не распространяется, только при непосредственномъ соприкосновеніи замѣчается ихъ ооченбіе.

Раздражимость нервовъ, напротивъ, скоро уменьшается и иногда совсѣмъ исчезаетъ, по всей вѣроятности, периферически, такъ какъ тапацетилидрюръ парализуетъ возбуждающее дѣйствіе гуанидина на периферическія окончанія нервовъ. Рефлекторная возбудимость прекращается позже, чѣмъ произвольныя движенія. Число ударовъ сердца сначала повышается, вслѣдствіе паралича внутрисердечныхъ тормозящихъ ганглій, а потомъ наступаетъ замед-



леніе, отчасти, навѣрно, вслѣдствіе уничтоженія сосудистаго тонуса, сопровождающаго отравленіе. Последнему явленію, однако, предшествуетъ ускореніе сокращеній, независящее отъ перерѣзки нерва. У теплокровныхъ тапацетилгидроурѣ вызываетъ, какъ камфора, опяненіе и припадки тоническихъ и клоническихъ судорогъ, послѣ чего наступаетъ изнеможеніе. Перерѣзка продолговатаго мозга прекращаетъ судороги въ тѣхъ частяхъ, центрѣ инервации которыхъ лежитъ выше того мѣста, гдѣ перерѣзали продолговатый мозгъ. У всѣхъ теплокровныхъ наступаетъ пониженіе температуры на нѣсколько градусовъ; иногда этому явленію предшествуютъ болѣе или менѣе сильныя, ускоренныя сокращенія сердца, вслѣдствіе возбужденія экситомоторныхъ нервовъ. По изслѣдованію Reugand'a<sup>18)</sup> эфирное масло пижмы вызываетъ эпилептическія и тетаническія судороги. Какъ противоядіе, онъ давалъ съ успѣхомъ хлоралгидратъ.

### **Фармакологическое дѣйствіе препаратовъ пижмы.**

Опыты, произведенныя съ цѣлью установить фармакологическое дѣйствіе препаратовъ пижмы, распадутся на два болѣе или менѣе отдѣла, такъ какъ я поставилъ себѣ задачей прослѣдить означенное дѣйствіе на животныхъ и на паразитирующихъ въ нихъ энтозон. Что касается послѣднихъ, то я изслѣдовалъ, какимъ образомъ они относятся къ дѣйствующимъ началамъ цвѣтовъ пижмы въ термостатѣ, а также и въ кишечномъ каналѣ живыхъ животныхъ, являющемся какъ бы нормальной почвой для благоденствія какъ аскаридъ, такъ и другихъ глистъ.

### Опыты съ энтозоями въ термостатѣ при 37° С.

При предварительныхъ опытахъ оказалось, что дѣйствующими пачалами являются горькое вещество и эфирное масло. По отношенію къ послѣднему я испыталъ отдѣльно дѣйствіе чистаго тапацетона и другой части масла. Излѣдовалась такъ же и смола пияжмы. — Всѣ опыты производились при 37° С, посредствомъ термостата, въ который помѣщались стеклянныя банки, емкостью въ 200 смм. и наполненныя растворомъ поваренной соли (0,75 : 1000). Въ эти банки помѣщались энтозоя и испытуемое средство; одна банка, безъ испытуемаго вещества, служила для контроля. Для краткости въ слѣдующемъ рѣчь будетъ только о двухъ банкахъ: о контрольной и о банкѣ, содержащей паразиты.

**Опытъ 1** съ аскаридами, помѣщенными въ эфирное масло пияжмы, разведен., 1 : 1000, физиологическимъ растворомъ поваренной соли.

25/IX. въ 3 ч. послѣ обѣда. Въ банку, содержащую растворъ эфирнаго масла, были помѣщены 6 аскаридъ (*ascaris mystax* изъ молодой конки) и въ другую для контроля 3 аскариды. До опыта всѣ аскариды обнаруживали одинаковую подвижность.

Въ 4 ч. послѣ обѣда. Контрольныя аскариды живѣе взятыхъ для опыта. 2 аскариды — испытуемыя убиты, 4 живутъ еще; контрольныя же — подвижны.

Въ 5 ч. послѣ обѣда. Всѣ аскариды мертвы; контрольныя — живы.

28/IX въ 5 ч. послѣ обѣда. Контрольныя аскариды весьма слабы.

Въ 7 ч. вечера. Контрольныя аскариды погибли.

Изъ этого опыта видно, что всѣ 6 аскаридъ были убиты эфирнымъ масломъ въ продолженіе двухъ часовъ, а контрольныя жили въ термостатѣ 76 часовъ.

**Опытъ 2** съ аскаридами въ эфирномъ маслѣ. Масло было разведено физиологическимъ растворомъ поваренной соли 1:1000; аскариды взяты изъ кошки.

26/IX, въ 12 ч. дня. Для опыта помещено 5, а для контроля 3 аскариды въ термостатъ.

Въ 1 часъ дня. Аскариды для опыта и контроля живы.

Въ 1/22-го ч. дня. Аскариды, поставленные для опыта, показываютъ слабыя движенія, контрольныя же — нормальны.

Въ 2 1/2 ч. послѣ обѣда. Аскариды для опыта — все убиты; контрольныя — живы.

29/IX 10 ч. утра. Одна аскарида еще жива.

Въ 2 ч. послѣ обѣда. Последняя аскарида оказывается мертвой.

Изъ этого опыта видно, что эфирное масло низкмы убивало аскаридъ въ продолженіе 2 1/2 часа; контрольныя жили 72 часа.

**Опытъ 3** съ аскаридами и танацетономъ, разведеннымъ 1:2000.

1/1 IX въ 2 ч. послѣ обѣда. Я взялъ *ascaris mystax* изъ молодой кошки и помѣстить 8 штукъ въ термостатъ для наблюденія. 3 маленькихъ аскариды поставлены для контроля.

Въ 3 ч. послѣ обѣда. Маленькія аскариды, поставленные для опыта — убиты, большія еще живы.

Въ 3 1/4 ч. послѣ обѣда. Все аскариды скончались; общее состояніе у контрольныхъ - нормально.

4/IX въ 9 ч. утра. Аскариды производятъ еще замедленныя движенія.

„12 ч. дня. Я нашелъ ихъ издохшими.

Этотъ опытъ показываетъ, что растворъ танацетона 1:2000 убиваетъ аскаридъ въ продолженіе 1 1/4 часа; контрольныя жили 70 часовъ.

**Опытъ 4** съ аскаридами и растворомъ танацетона 1 : 2000.

3/X 1,23-го послѣ обѣда. Я получилъ аскариды изъ собаки; большія служатъ для опыта; маленькія поставлены для контроля.

Въ 4 часа послѣ обѣда. 3 аскариды убиты; 2 еще производятъ слабыя движенія.

Въ 4<sup>1/2</sup> часа послѣ обѣда. Всѣ аскариды убиты; контрольныя, повидимому, нормальны.

7/X въ 9 часовъ утра. Всѣ контрольныя аскариды еще живы.

Въ 2 часа послѣ обѣда. Всѣ околѣли.

Приведенный опытъ показываетъ, что растворъ танацетона 1 : 2000 убиваетъ всѣхъ аскаридъ въ продолженіе 2 часовъ. Контрольныя — жили въ термостатѣ при тѣхъ же условіяхъ, но въ отсутствіи танацетона 90 часовъ.

**Опытъ 5** съ аскаридами изъ одной кошки и *Ol. tanacetii vulg. sine. tanaceton*. Примѣнялся растворъ изъ 1 части упомянутого вещества на 500 частей фізіологическаго раствора поваренной соли.

5/X въ 11 часовъ утра взяты 3 аскариды для опыта и 2 маленькія — для контроля.

Въ 2 часа послѣ обѣда. Какъ опытыя, такъ и контрольныя показываютъ оживленныя движенія.

Въ 8 часовъ вечера. Всѣ аскариды производятъ ровныя движенія.

7/X въ 9 часовъ утра. Опытныя и контрольныя — живы.

Въ 8 часовъ вечера. Контрольныя аскариды издохли и у другихъ, поставленныхъ для опыта, признаки *exitus letalis*.

Въ 11 часовъ вечера. Всѣ аскариды околѣли.

Этотъ опытъ показываетъ, что аскариды могутъ прожить въ растворѣ *ol. tanacet. sine. tanacetono* [1 : 500] 57 часовъ и въ растворѣ поваренной соли — 54 часа.

**Опытъ 6.** *Taenia serrata* и aqua tanacetoni [1 : 2000], приготовленная взбалтываніемъ танацетона съ горячимъ растворомъ поваренной соли [0,75 : 1000].

I/X въ 2 часа послѣ обѣда. Помѣщены 2 солитера изъ кошки въ танацетоновую воду и одинъ въ чистый растворъ поваренной соли, въ термостатъ при 37° С., для наблюденія.

Въ 3½ часа послѣ обѣда. Оба солитера, поставленные для опыта — убиты, а контрольный живъ.

Въ 8 часовъ вечера. Солитеръ живъ.

2/X въ 9 часовъ утра. Солитеръ показываетъ, подобно первоначальнымъ, движенія.

Въ 1½ ч. послѣ обѣда. Движенія таковы, какъ раньше.

Въ 9 часовъ вечера. Движенія слабаго характера.

Въ 11 часовъ вечера. Движенія при раздраженіи весьма слабы: exitus letalis приближается.

Результатъ этого опыта тотъ, что *Taenia serrata* была убита водой танацетона въ продолженіе ½ час., а контрольный солитеръ кошекъ жилъ 33 часа въ термостатѣ.

**Опытъ 7** съ солитерами изъ кошки и водой танацетона 1 : 2000.

4/X въ 3½ час. послѣ обѣда. Поставлены 3 кормуса для опыта и одинъ для контроля въ термостатъ.

Въ 4½ час. послѣ обѣда. Всѣ солитеры живы.

Въ 5¼ час. послѣ обѣда. Солитеры, взятые для опыта, убиты, а контрольный въ нормальномъ состояніи.

5/X въ 9 час. утра. Ничего особеннаго не замѣтно.

Въ 9 час. вечера. Распрямленный кормусъ (растянувшись) производитъ при раздраженіи слабыя краткія движенія.

Въ ½ 11-го вечеромъ. 31 нащелъ солитера издохшимъ.

Изъ этого опыта видно, что всѣ три солитера были убиты въ продолженіе 1¼ часа, а контрольный жилъ въ термостатѣ 31 часъ.

**Опытъ 8** съ солитеромъ и растворомъ 1:500 ol. tanacetæ sine tanacetone въ физиологическомъ растворѣ поваренной соли.

4/X въ 3 1/2 час. послѣ обѣда 1 *Taenia serrata*

5/X въ 9 час. утра. Живетъ.

Въ 7 час. вечера. Слабые признаки жизни.

Итакъ, этотъ солитеръ жилъ въ упомянутомъ растворѣ 29 часовъ.

**Опытъ 9.** Для этого опыта примѣнялись: аскариды и 200 см. 0,5 % раствора горькаго вещества въ физиологическомъ растворѣ поваренной соли.

5/X въ часъ послѣ обѣда. Помѣщены 8 аскаридъ изъ одной копки для опыта и 3 для контроля въ термостатъ.

Въ 5 час. послѣ обѣда. Всѣ аскариды, повидимому, интактнаго состоянія.

Въ 1/212-го час. вечера. Движенія у всѣхъ нормальныя.

8/X въ 11 час. вечера. Ничего особеннаго не замѣтно.

9/X въ 9 час. утра. Контрольныя аскариды погибли, а аскариды въ примѣненномъ растворѣ еще живы.

Въ 2 час. послѣ обѣда. 6 аскаридъ изъ 8 имѣютъ еще признаки жизни.

Въ 5 час. послѣ обѣда. Ни у одной аскариды не замѣчается признаковъ жизни.

Приведенный опытъ показываетъ, что аскариды жили въ упомянутомъ растворѣ горькаго вещества 97 часовъ, а контрольныя 80—89 часовъ.

**Опытъ 10.** *Taenia serrata* изъ копки и 0,3% растворъ горькаго вещества въ физиологическомъ растворѣ поваренной соли.

8/X въ 11 час. утра. 2 солитера въ 200 см. упомянутого раствора и 1 въ 200 см. физиологическаго раствора поваренной соли помѣщены въ термостатъ.

Въ 12 час. дня. Движенія распрямившихся солитеровъ въ растворъ горькаго вещества слабаго характера.

Въ  $1\frac{1}{4}$ -го час. дня. У обоихъ солитеровъ нѣтъ никакихъ признаковъ жизни.

9/X въ 9 ч. вечера. Контрольный солитеръ производитъ только при раздраженіи слабое движеніе.

Въ  $11\frac{1}{4}$  ч. вечера. Я нашелъ солитера издохшимъ.

Результатъ этого опыта: *Taenia serrata* была убита примѣненнымъ растворомъ горькаго вещества въ продолженіе  $1\frac{1}{4}$  часа; контрольный солитеръ жилъ 36 часовъ.

**Опытъ 11** съ солитерами изъ кошки и растворомъ 1:500 горькаго вещества въ фізіологическомъ растворъ поваренной соли.

10/X въ  $\frac{3}{4}$ 12-го час. дня помѣщены 2 солитера въ 200 см. раствора горькаго вещества въ термостатъ при  $37^{\circ}$  C. Оба солитера производятъ живыя движенія.

10/X  $\frac{3}{4}$ 12-го час. дня. Движенія солитеровъ при раздраженіи ясно понижены.

10/X  $1\frac{1}{4}$  час. дня. Оба убиты.

Итакъ, оба солитера были убиты растворомъ 1:500 горькаго вещества иньмы въ продолженіе  $1\frac{1}{2}$  часа.

**Опытъ 12** произведенъ надъ аскаридами и солитерами изъ одной кошки, съ растворомъ смолы.

Растворъ смолы былъ приготовленъ посредствомъ углекислаго натра: 1 ч. смолы, 1 ч. угл. натра и 300 ч. фізіологическаго раствора поваренной соли.

11/X въ 2 час. послѣ обѣда. Поставлены аскариды и солитеры въ термостатъ.

11/X въ 5 час. послѣ обѣда. Никакихъ измѣненій не замѣтно.

11/X въ 9 час. вечера. По прежнему.

11/X въ 11 час. вечера. Та же картина.

12/X въ 8 час. утра. Аскариды живѣе солитеровъ.

12/X въ 9 час. вечера. Всѣ живы.

12/X въ 1/212 час. ночью. Солитеры погибли, аскариды живы.

14/X въ 8 час. утра. Аскариды еще живы.

14/X въ 2 час. послѣ обѣда. Слабость ясно замѣтна.

14/X въ 4 час. послѣ обѣда. Никакихъ признаковъ жизни не замѣтно.

Итакъ, этотъ опытъ показалъ, что солитеры могутъ прожить въ примѣненномъ растворѣ смолы 33 часа, а аскариды 74.

### ОПЫТЫ СЪ ЭНТОЗОЯМИ ВЪ КОШКАХЪ.

Эти опыты были произведены надъ кошками, у которыхъ я подозрѣвалъ присутствіе энтозоевъ. Это предположеніе въ г. Юрьевѣ оказывается почти всегда вѣрнымъ. Между 15 кошками я не нашелъ ни одной, у которой не было бы энтозоевъ. У двухъ изъ нихъ отсутствовали солитеры и у 4 аскариды.

Какъ anthelmintica употреблялись: чистый танацетонъ и горькое вещество пиямы. Оба средства примѣнялись въ видѣ эмульсій.

**Опытъ 1.** Молодой котъ; вѣсъ 3560,0; — танацетонъ.

3/X въ 9 час. утра. Котъ получилъ per os 0,25 tanacetone'a.

„ 10 „ „ „ 0,25 „

„ 11 „ „ „ 0,25 „

„ 12 ч. дня. „ „ 0,25 „

„ 9 ч. вечера. Было испражненіе, въ которомъ присутствуютъ 4 аскариды.

4/X въ 9 ч. утра. Котъ получилъ 3 раза каждый часъ по 0,25 танацетона.

5/X въ 8 ч. вечера. Была выгнана еще одна аскарида.

7/X въ 9 ч. утра. При вскрытіи кота оказалось, что всѣ аскариды выгнаны; *Taenia serrata* не присутствовала въ кишечникѣ.



**Опытъ 2.** Котъ — 4240,0 — танацетонъ.

4/X въ 9 ч. утра. Я далъ коту per os 0,3 танацетона.

„ 10 „ „ „ еще 0,3 „

„ 11 „ „ „ опять 0,3 „

5/X въ 9 ч. вечера. Выгнаны 5 аскаридъ.

6/X въ 9 ч. утра. Котъ еще получалъ каждый часъ по 0,3 танацетона 3 раза.

8/X въ 10 час. утра. При вскрытіи не обнаружилось присутствія ни аскаридъ, ни солитеровъ въ кишечникѣ.

**Опытъ 3.** Кошка — 3680,0 и танацетонъ.

16/X въ 9 ч. утра. Эта кошка получила per os 0,25 Tanacetone'a

16/X въ 10 ч. утра. Я далъ ей еще per os 0,25 Tanacetone'a.

„ 11 „ „ „ 0,25 „

„ 12 дня „ „ 0,25 „

18/X утромъ. Были выгнаны 3 аскариды.

19/X въ 2 час. послѣ обѣда. Произведено вскрытіе, причемъ не было обнаружено ни аскаридъ, ни солитеровъ въ кишечникѣ.

**Опытъ 4** съ кошкой 2800,0 и танацетономъ.

24/X въ 1/211 утра. Я далъ ей 0,3 Tanacetone'a.

Въ 1/22 ч. послѣ обѣда. Я далъ ей 0,3 Tanacetone'a.

„ 1/25 „ „ „ 0,3 „

„ 7 ч. вечера. „ 0,3 „

28/X въ 9 час. утра. Была выгнана одна аскарида

Въ 3/410 час. утра. Кошка получила еще 0,3 танацетона.

Въ 2 часа послѣ обѣда. Кошка вырвала 5 мертвыхъ аскаридъ въ моемъ присутствіи.

29/X въ 7 час. вечера. Я далъ кошкѣ опять 0,3 Tanacetone'a.

30/X въ 7 час. вечера. Я далъ кошкѣ еще 0,3 Tanacetone'a.

2/XI въ 10 час. утра. Кошка была вскрыта. Въ верхней части duodeni присутствовала одна аскарида. Солитеровъ не было замѣчено.

**Опытъ 5** съ кошкой — 3630,0 и горькимъ веществомъ пизжмы.

1/X въ 10 час. утра. Я дать кошке 0,5 горькаго вещества per os въ эмульсiи кастороваго масла.

Въ 2 час. послѣ обѣда. Кошка получила еще 0,5 горькаго вещества.

Въ 2<sup>1</sup>/<sub>4</sub> час. послѣ обѣда. Появилась рвота. Во рвотныхъ массахъ присутствовали 2 аскариды (живыя).

Отъ 2<sup>1</sup>/<sub>4</sub> до 2<sup>1</sup>/<sub>2</sub> час. послѣ обѣда. Кошка рвала еще нѣсколько разъ; со рвотными массами вышло 6 аскаридъ, живыхъ.

10/X въ 10 час. утра. Кошка была убита хлороформомъ; въ кишечникѣ не присутствовало ни аскаридъ, ни солитеровъ.

### Опыты съ животными.

Эти опыты были произведены для того, чтобы выяснитъ, подѣ какими симптомами совершается токсическое дѣйствiе танацетона, и какъ дѣйствуетъ горькое вещество пизжмы на общее состоянiе животныхъ.

Предварительные опыты были произведены надъ *Rana temporaria*, дальнѣйшiе — надъ кошкой. Отъ точнаго физиологическаго изслѣдованiя я долженъ былъ отказаться.

#### Опыты съ танацетономъ.

**Опытъ 1.** *Rana temporaria* вѣс. 34,0;

25/IX въ 9 час. утра. Введено 0,05 *tanacetone*'а въ ротъ.

Въ 9 час. 10 мин. утра. Замѣтно ускоренное плоское дыханiе.

Въ 9 час. 20 мин. утра. Дыханіе отсутствуетъ и если лягушку положить на спинну, то она остается въ этомъ положеніи.

Въ 9 час. 30 мин. утра. 20 сердцебиеній въ минуту; Рефлексы понижены.

Въ 9 час. 40 мин. утра. Рефлексы почти уничтожены, сильно запаздываютъ.

Въ 9 час. 50 мин. утра. Никакихъ особыхъ измѣненій не замѣтно.

Въ 10 час. утра. Такая же картина.

Въ 10 час. 30 мин. утра. Раздражимость рефлекторная появилась. Сердце бьеть 20 разъ въ минуту и дыханіе отсутствуетъ. Лягушка, повидимому, неуправляется.

Въ 12 час. 30 мин. Лягушка уже производитъ произвольныя движенія, но еще не можетъ измѣнить снннаго положенія.

Въ 12 час. 50 мин. Появилось слабое дыханіе.

Въ 6 час. вечера. Лягушка кричитъ, ползаетъ, но не можетъ прыгать.

26 IX. Лягушка уже прыгаетъ при раздраженіи; оставленная въ покоѣ она сидитъ съ апатичнымъ выраженіемъ.

**Опытъ 2.** Ranae temporariae по вѣсу 38,0 впрыснуть танацетонъ въ видѣ эмульсіи подъ кожу.

26 IX въ 9 час. утра. Лягушкѣ впрыснуто 0,05 танацетона въ лимфатическій мѣшокъ.

Въ 9 час. 10 мин. Лягушка замѣтно безпокойна.

Въ 9 час. 15 мин. Появилось судорожное выпрямленіе тѣла. Лягушка, взвакнувши, весьма театрално скончала, повидимому свое земное существованіе.

До 12 час. дня. Лягушка не пришла въ себя. Отпрепарованъ nervus ischiadicus, перерѣзанъ и раздраженъ электричествомъ. При семъ не получилось никакихъ движеній. При раздраженіи мышцъ получились движенія.

Въ 5 час. послѣ обѣда. Отпрепаровано сердце. Встѣд-

ствіе раздраженія сердце стало бить 10—12 разъ въ минуту. Біенія однакожь скоро прекратились и наступали только при раздраженіи, равно какъ при дѣйствіи мускарина. Капли раствора атропина вызывала самостоятельныя сердечныя сокращенія сначала 12 разъ, послѣ 20—25 разъ въ минуту.

### **Опытъ 3** съ кошкой по вѣсу 1150,0.

12/X въ 12 ч. дня. Кошка получила per os 0,6 танацетона въ видѣ эмульсіи.

Въ 12 ч. 10 мин. Появилось дѣйствіе танацетона, состоящее въ періодическомъ бѣшенствѣ, сопряженномъ съ галлюцинаціями.

Въ 12 ч. 15 мин. Наступили тоническо-клоническія судороги съ opisthotonus'омъ и повторялись 2 раза въ минуту: переднія лапки, при этомъ, производили вибрирующія движенія, заднія оставались неподвижными. Дыханіе было значительно ускорено. Въ наркозѣ хлороформа судороги прекратились.

Въ 1 ч. 30 мин. Судорожныя припадки повторяются каждыя 3 минуты и длятся 2½ минуты. Дыханіе, повидимому, нормально. Замѣтно слюнотеченіе — salivatio и отсутствіе sensibilitatis.

Въ 5 ч. 20 мин. Кошка производитъ плавательныя движенія. Судорожныя припадки имѣютъ слабый характеръ продолжительностью около 5 минутъ.

Въ 7 ч. 30 мин. Повтореніе судорогъ еще ясно замѣтно.

13/X въ 4 ч. послѣ обѣда. Сердцебіеніе очень слабо: 180 разъ въ минуту; зрачки сужены.

Въ 7 ч. вечера. Пульсъ 80 въ минуту; дыханіе едва замѣтно; exitus letalis приближается.

Въ 1/41 ч. ночи. Я нашелъ кошку мертвой.

14/X въ 11 ч. утра. Результатъ вскрытія этой кошки: весьма замѣтно оцѣненіе; въ легкихъ замѣтна гиперемія безъ экхимозовъ; по краямъ ихъ эмфизема; сердце въ

систола; лѣвый желудочекъ пустъ и растянутъ; въ правомъ желудочкѣ большой сгустокъ фибрина. Пузырь наполненъ мочой, въ которой присутствуетъ бѣлокъ; жировое перерожденіе печени; въ желудкѣ одна аскарида, въ duodenum'ѣ одна и у valvul. 5 аскаридъ. Въ кишкахъ слышенъ запахъ танацетона; на слизистой оболочкѣ никакихъ измѣненій не замѣтно. Въ почкахъ гиперемія кортикальнаго слоя. Dura mater легко отдѣляется отъ pia mater; сосуды нѣсколько наполнены кровью. Гиперемія мозга не замѣтно. Кровь имѣетъ нормальный спектръ.

#### Опыты съ танацетиномъ.

**Опытъ 4** съ кошкой по вѣсу 2680,0 и горькимъ веществомъ. Кошка получила два приема по 0,5 танацетина. Послѣ второго приема появилась рвота. Другихъ явленій не замѣчалось. — Кошка убѣжала.

**Опытъ V** съ кошкой по вѣсу 2000,0 и горькимъ веществомъ.

17/XI въ 4/25 час. послѣ обѣда кошка получила 1,0 танацетина per os съ водой. Послѣ этого приема не было ничего особеннаго замѣтно.

Въ 1/48 час. вечера. Кошка получила еще 2,0 танацетина въ видѣ эмульсіи;

Въ 3/4 8 час. вечера появилась рвота;

Въ 9 час. веч. общее состояніе по видимому нормально.

18/XI въ 8 час. утра. Судорожный припадокъ съ opisthotonus'омъ въ продолженіе 5 мин. Припадки повторялись еще нѣсколько разъ.

Въ 11 час. дня наступила смерть.

Въ 11 час. 10 мин. дня. Вскрытіе кошки. Сердце производитъ еще волнообразную перистальтику, начинающуюся съ apex'a. Слизистая оболочка желудка на fundus'ѣ окрашена въ красный цвѣтъ вслѣдствіе изліянія

крови (въ величинѣ 10 кв. ст). Кишки обнаруживаютъ значительно живую перистальтику и реагируютъ на NaCl нормальнымъ образомъ. Энтозоевъ въ кишкахъ не было. Первая треть кишекъ имѣла интенсивно желтое окрашиваніе, вѣроятно отъ танацетина.

## Заключеніе.

Заключивъ работу, я вкратцѣ повторяю ходъ моихъ изслѣдованій и сообщаю главнѣйшіе результаты ихъ. По-знакомившись съ литературой этого вопроса, я приступилъ къ изученію еще необработанныхъ сторонъ его. Сперва былъ произведенъ точный количественный анализъ составныхъ частей цвѣтовъ данного растенія, а потомъ были добыты изъ нихъ относительно большія количества растворимыхъ въ водѣ сахаридовъ, растительнаго жира, дубильнаго вещества, горькаго начала, смолы и эфирнаго масла. Всестороннее изслѣдованіе этихъ веществъ привело меня къ слѣдующимъ результатамъ.

1. Растворимые въ водѣ сахариды цвѣтовъ пиякмы состоятъ главнымъ образомъ изъ левулёзы, декстрозы, относительно малаго количества дисахаридовъ и пентозъ.

2. Растительный жиръ состоитъ изъ глицеридовъ олеиновой и стеариновой кислотъ, фитостеарина ( $C_{26}H_{48}O_2$ , точка плавл.  $46^0$ ) и летучихъ жирныхъ кислотъ.

3. Дубильное вещество пиякмы при дѣйствіи на него КОН расщепляется на пирокатехинъ, декстрозу и левулёзу. Формула его, повидимому,  $C_{19}H_{24}O_{15}$ . Съ окисью мѣди дубильное вещество даетъ два хорошо охарактеризованныхъ соединенія.

4. Горькое начало „танацетинъ“ находится въ цвѣтахъ въ количествѣ 1,25% и представляетъ собою желтую аморфную массу съ характеромъ кислоты; формула его, по

всей вѣроятности,  $C_{12}H_{16}O_4$ . При сплавленіи съ КОН получается пирокатехинъ и масляная кислота. При окисленіи его азотной кислотой образуется янтарная кислота. Соляная кислота отщепляетъ протокатеховую кислоту.

5. Смола, какъ и горькое начало, расщепляется съ ѣдкимъ калиемъ на пирокатехинъ и масляную кислоту. Она образовалась въ цвѣтахъ пижмы, по всей вѣроятности, изъ горькаго начала путемъ гидратациі или полимеризациі.

6. Эфирное масло содержитъ до 75% танацетона и можетъ быть, до 26% соединенія янтарной кислоты съ ментоломъ.

Познакомившись, такимъ образомъ, съ упомянутыми веществами, я приступилъ къ фармакологическому изслѣдованію ихъ.

При семъ оказалось, что:

Растворъ танацетона (1 : 200) убиваетъ въ термостатѣ *ascaris mystax* и *taenia serrata* въ продолженіе 1 1/2 часа, между тѣмъ какъ остальная часть эфирнаго масла (безъ танацетона) оказывается безъ всякаго дѣйствія на этихъ энтозоевъ.

Растворъ горькаго вещества 1 : 500 убиваетъ лишь *taenia serrata* въ продолженіе 1 1/2 часа. Аскариды остаются живыми въ продолженіе трехъ сутокъ въ такомъ растворѣ.

Смола фармакологически не дѣятельна.

Относительно дѣйствія танацетона на высшихъ животныхъ мои результаты совпадаютъ съ результатами Putzeys'a.

Горькое вещество убиваетъ кошекъ (около 1,0 грго  $K^o$  — въ продолженіе 17 часовъ), дѣйствуя, вѣроятно, пагубно на центральную нервную систему.

## Источники приведенной литературы.

1. Homoll — Journal de Pharm. et chemie. T. VII pag. 57 (1845) Gmelin-Chemie T. VII, 2 pag. 1253 et 2190.
2. Roder — Archiv d. Pharm. II Rh. Bd. XLVII pag. 109 (1846)
3. Peschier — Neues Journal für Pharmac. Bd. XIV. 2 pag. 176 (1827).
4. Leppig — Dissertation, Dorpat (1862). Юрьевъ
5. Bruylant — Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft. Bd. XI pag. 449 (1878)
6. Semmler — Chemisches Central-Blatt (1893 I).
7. Demitsch — Dissertation, Dorpat (1889).
8. Krebel — Volksmedizin und Volksmittel verschiedener Völkerstämme Russlands. Skizzen. Leipzig und Heidelberg.
9. Апенковъ — Ботаническій словарь. Ст. Петербургъ (1878).
10. Hilger-Husemann — Pflanzenstoffe (1884).
11. Parpura — De remediorum domesticorum usu atque praestantia. Diss. Mosquae (1830).
12. Dalton — Amerikanisches Journal Jan. (1852).
13. Spaulding — Philad. med Trines 7. 407. (1877).
14. Schmidt — Jahresbericht 4. 15 (1834).
15. Putzeys — Bull. acad. med. Belg. 12. 11.
17. Peyraud — Kobert's Pharmaco-Therapie.



## Положенія.

1. Горькое вещество пижмы — въ силу своихъ фармакологическихъ свойствъ заслуживаетъ вниманія врачей.
2. Танацетонъ эфирнаго масла пижмы образуется изъ горькаго вещества того же растенія.
3. Между горькимъ началомъ цвѣтовъ пижмы и филициномъ *Rhiz. filicis magis* обнаруживается почти полное сходство въ смыслѣ физиологическаго дѣйствія. Въ согласіи съ этимъ находится и тотъ фактъ, что оба тѣла являются производными феноловъ: филицинъ-флороглюцина, а горькое начало пижмы-пирокатехина.
4. Способъ добыванія эфирныхъ маселъ вообще, а пижмы въ частности имѣетъ вліяніе на составъ его.
5. Подмѣсь скипидара къ эфирному маслу пижмы сравнительно легко открывается посредствомъ *Liqui plumbi subacet. et NH<sub>3</sub>*, при каковыхъ условіяхъ присутствіе скипидара сказывается желтымъ окрашиваніемъ.
6. Фитостеаринъ пижмы различается отъ другихъ сего рода соединеній.
7. Было бы желательно, чтобы фармацевтамъ преподавали основы электролиза.

